

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

CHARLES KIEFER

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ ET DE LA
CLASSIFICATION DES MINÉRAUX PHYLLITEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 mai 1950 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL, *Président.*

WYART

CHRÉTIEN

AUDUBERT

} *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **KIEFER**

Prénom : **Charles**

Date de la soutenance : **4 Mai 1950**

Numéro d'ordre : **288**

KIEFER (Charles). — Contribution à l'étude de la stabilité et de la classification des minéraux phylliteux. — *Tours*, Impr. Arrault, 1951. In-4°, 56 p., fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1950. N° 288.

KIEFER (Charles). — Contribution à l'étude de la stabilité et de la classification des minéraux phylliteux. — *Tours*, Impr. Arrault, 1951. In-4°, 56 p., fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1950. N° 288.

KIEFER (Charles). — Contribution à l'étude de la stabilité et de la classification des minéraux phylliteux. — *Tours*, Impr. Arrault, 1951. In-4°, 56 p., fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1950. N° 288.

KIEFER (Charles). — Contribution à l'étude de la stabilité et de la classification des minéraux phylliteux. — *Tours*, Impr. Arrault, 1951. In-4°, 56 p., fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1950. N° 288.

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : KIEFER

Prénom : Charles

Date de la soutenance : 4 Mai 1950

Numéro d'ordre : 288

KIEFER (Charles). — Contribution à l'étude de la stabilité et de la classification des minéraux phylliteux. — Tours, Impr. Atlantique, 1951. In-4°, 56 p., fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1950. N° 288.

KIEFER (Charles). — Contribution à l'étude de la stabilité et de la classification des minéraux phylliteux. — Tours, Impr. Atlantique, 1951. In-4°, 56 p., fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1950. N° 288.

KIEFER (Charles). — Contribution à l'étude de la stabilité et de la classification des minéraux phylliteux. — Tours, Impr. Atlantique, 1951. In-4°, 56 p., fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1950. N° 288.

KIEFER (Charles). — Contribution à l'étude de la stabilité et de la classification des minéraux phylliteux. — Tours, Impr. Atlantique, 1951. In-4°, 56 p., fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1950. N° 288.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

CHARLES KIEFER

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ ET DE LA
CLASSIFICATION DES MINÉRAUX PHYLLITEUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 mai 1950 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL, *Président.*

WYART

CHRÉTIEN

AUDUBERT

} *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	SCHAEFFER.	T	Physiologie des fonctions.
A. DENJOY.	T	Théorie des fonctions.	LAPFETTE.	T	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	FAVARD.		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
E. DARMOIS.	T	Enseignement de Physique.	COULOMB.	T	Physique du Globe.
Robert LÉVY.	T	Physiologie comparée.	Mlle COUSIN.	T	Biologie animale (P. C. B.).
Henri VILLAT.	T	Mécanique des fluides et applications.	CHRÉTIEN.		Chimie (P. C. B.).
Ch. JACOB.	T	Géologie.	P. DRACH.		Zoologie.
P. PASCAL.	T	Chimie générale.	KASTLER.		Physique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.	CHATELET.	T	Arithmétique et théorie des nombres.
FOCH.	T	Mécanique physique et expérimentale.	EPHRUSSI.	T	Génétique.
PAUTHENIER.	T	Électrotechnique générale.	WURMSER.	T	Biologie physico-chimique.
DE BROGLIE.	T	Théories physiques.	BAUER.	T	Chimie-Physique.
JOB.	T	Chimie générale.	RIVIÈRE.		Géologie (P. C. B.).
PRENANT.	T	Anatomie et Histologie comparées.	GAUTHERET.		Biologie végétale (P. C. B.).
COMBES.	T	Physiologie végétale.	LUCAS.		Physique.
GARNIER.	T	Géométrie supérieure.	A. THOMAS.		Évolution des êtres organisés.
PÈRÈS.	T	Mécanique rationnelle.	ARNULF.		Optique appliquée.
HACKSPILL.	T	Chimie minérale.	MAX MORAND.		Physique.
LAUGIER.	T	Physiologie générale.	SOLEILLET.		Physique.
TOUSSAINT.	T	Technique Aéronautique.	FORTIER.	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE.	T	Physique (P. C. B.).	DANJON.	T	Astronomie.
G. RIBAUD.	T	Hautes températures.	FROMAGEOT.	T	Chimie biologique.
CHAZY.	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE.	T	Physique générale et Radioactivité.
CROZE.	T	Physique théorique et Physique céleste.	JANET.		Mathématiques générales.
DUPONT.	T	Théories chimiques.	PETIT.	T	Biologie maritime.
VALIRON.	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY.	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ.	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	GALLIEN.		Biologie animale (P. C. B.).
VAVON.	T	Analyse et mesures chimiques.	EICHHORN.		Biologie végétale (P. C. B.).
G. DARMOIS.	T	Calcul des probabilités et Physique Mathématique.	DE CUGNAC.		Biologie végétale (P. C. B.).
Jacques BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	LAVAL.		Physique (P. C. B.).
AUBEL.	T	Chimie biologique.	Mlle CAUCHOIS.		Chimie-Physique.
Mme JOLIOU-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.	THELIER.		Physique du Globe.
PLANTEFOL.	T	Botanique.	AUDUBERT.		Électrochimie.
CABANNES.	T	Recherches physiques.	L'HÉRITIER.		Génétique.
GRASSÉ.	T	Évolution des êtres organisés.	GRIVET.	T	Radio Électricité.
PRÉVOST.	T	Chimie organique.	PONCIN.		Mécanique des fluides.
BOULIGAND.	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	THIRY.	T	Mécanique appliquée.
CHAUDRON.	T	Chimie appliquée.	DUBREIL.		Mathématiques générales.
WYART.	T	Minéralogie.	QUELET.		Chimie (P. C. B.).
TEISSIER.	T	Zoologie.	CAGNIARD.		Géophysique appliquée.
MANGENOT.	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER.		Chimie appliquée.
P. AUGER.	T	Physique quantique et relativité.	CUVILLIER.		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MONNIER.		Physiologie générale.	JUNG.		Pétrographie.
PIVETEAU.	T	Géologie.	TRILLAT.		Physique (P. C. B.).
ROCARD.	T	Physique.	WIEMANN.		Chimie (P. C. B.).
H. CARTAN.	T	Mathématiques générales.	LICHUEROWICZ.		Mathématiques.
			JACQUINOT.		Physique (P. C. B.).
			VASLY.		Physique de l'Atmosphère.
			DESTOUCHES.		Théories physiques.

Secrétaire : Ch. MONIER.



Contribution à l'étude de la stabilité et de la classification des minéraux phylliteux

Par Ch. KIEFER,

Ingénieur-Docteur,

Chimiste en chef de la Manufacture Nationale de Sèvres,

INTRODUCTION

La déshydratation des silicates a donné lieu à de nombreux travaux, mais aucune étude d'ensemble, à notre connaissance, n'en a été faite. La plupart des auteurs se sont bornés à utiliser la déshydratation à propos de l'étude de tel ou tel minéral précis. Les résultats publiés sont, de ce fait, fragmentaires. Les zones de déshydratation de nombreux minéraux phylliteux sont encore incertaines ou inconnues. Dans tous les cas, la comparaison des résultats était hasardeuse. car, comme nous le verrons dans la suite de ce travail, les déterminations dépendent des conditions expérimentales. Un travail plus complet englobant les différentes espèces restait à faire. Nous l'avons entrepris en nous limitant aux minéraux phylliteux.

L'étude de l'ensemble des minéraux phylliteux est d'autant plus intéressante et importante qu'à côté des grands groupes des talcs, des micas, des chlorites, des antigorites, etc..., ceux-ci renferment toutes les variétés argileuses dont seulement quelques-unes sont à peu près connues : kaolinite, halloysite, montmorillonite.

Les propriétés optiques sont insuffisantes pour caractériser ces minéraux qui ont des propriétés voisines, difficiles ou impossibles à mesurer (argiles).

Les méthodes chimiques sont très longues et excluent toute étude massive. Elles sont aussi bien souvent en défaut et ne permettent pas de déceler les altérations physiques qui, ainsi que nous avons pu le mettre en évidence, sont nombreuses et très importantes.

Les méthodes de reconnaissance basées sur les propriétés physiques sont des méthodes de choix, rapides et précises ; elles permettent les études d'ensemble sur des minéraux de facies variés, sur des mélanges, décèlent les altérations physiques et chimiques, etc. Parmi celles-ci, la déshydratation thermique est une des plus caractéristiques pour les minéraux hydratés, comme c'est le cas pour les minéraux phylliteux.

Nous avons donc adopté la déshydratation thermique comme méthode de base de cette étude. Nous avons d'ailleurs confirmé les résultats ainsi trouvés par ceux de l'analyse

thermique différentielle, de l'analyse dilatométrique, de l'analyse chimique et des rayons X. Nous avons ainsi réuni pour chaque minéral les principales propriétés, surtout physiques, permettant de le caractériser. La possibilité d'examiner qualitativement et quantitativement un grand nombre d'échantillons différents nous a permis de vérifier, dans chaque espèce, l'existence de variations de la stabilité autour d'une stabilité moyenne.

Nous avons aussi pu mettre en évidence les phénomènes très importants des altérations des minéraux phylliteux qui peuvent être, soit d'ordre physique, soit, plus rarement, d'ordre chimique. Nous avons ainsi montré que, où l'on ne connaissait actuellement qu'un minéral, il y avait lieu d'en distinguer deux et parfois trois de compositions chimiques identiques mais de stabilités différentes. Ceux-ci ont chacun une zone de déshydratation différente et définie, une courbe d'analyse thermique différente et définie, une courbe dilatométrique différente et définie. Nous avons ainsi préparé au laboratoire divers types altérés dont nous avons vérifié l'existence dans la nature.

De même nous avons vérifié au laboratoire et confirmé sur des échantillons naturels, les possibilités et les conditions dans lesquelles certains minéraux phylliteux se transforment en d'autres plus stables dans les conditions où ils se trouvent.

La comparaison des zones de déshydratation des minéraux phylliteux permet aussi de montrer et d'explicitier les relations existantes entre la structure et la stabilité. Nous avons ainsi reconnu l'importance sur la stabilité de la symétrie des liens valenciels et de la grosseur des ions.

Ces différentes conclusions nous ont permis d'identifier les types structuraux de plusieurs minéraux non encore caractérisés et de mettre en évidence la composition minéralogique des argiles, des marnes, etc., intéressant les industries des ciments et de la céramique.

Nous avons partagé l'exposé de ce travail en trois parties. Dans la première, nous avons décrit les appareils et les méthodes utilisées avec leur discussion. Dans la seconde,

nous avons passé en revue les principaux minéraux phylliteux et exposé leurs caractéristiques physiques ainsi que celles de leurs altérations. Enfin, dans la troisième partie, nous exposons les conclusions générales se dégageant de cette étude d'ensemble. Nous avons appliqué ces conclusions, dans le cadre théorique, à l'identification de minéraux mal connus et à la détermination de leur type structural. Du point de vue pratique, nous avons appliqué ces conclusions à l'identification des constituants minéralogiques des argiles, des marnes et des argiles des marnes utilisées en cimenterie et en céramique.

Voici le plan détaillé des trois parties qui constituent l'ensemble de ce travail :

PREMIÈRE PARTIE. — EXAMEN DES MÉTHODES UTILISÉES

Étude de la déshydratation.

I. — Étude de l'eau de constitution.

A. Mode opératoire.

B. Interprétation des résultats.

C. Discussion du mode opératoire.

II. — Étude de l'eau libérée à basse température.

Étude des altérations.

Étude thermique différentielle.

Étude dilatométrique.

Étude aux rayons X.

Étude chimique.

DEUXIÈME PARTIE. — ÉTUDE DES MINÉRAUX PHYLLITEUX

1 ^{er} Groupe	{ Kaolinite. Halloysite. Antigorite.
2 ^e Groupe	{ Pyrophyllite. Montmorillonite. Nontronite. Talc.
3 ^e Groupe	{ Muscovite. Glauconie-Céladonite. Margarite. Phlogopite. Lépidolite.
4 ^e Groupe	{ Clinocllore.

TROISIÈME PARTIE. — CONCLUSIONS ET APPLICATIONS

Conclusions sur la stabilité de l'eau de constitution.

- les altérations.
- l'eau de basse température.
- la dilatométrie.

Applications aux minéraux suivants :

Argiles des marnes et argiles utilisées en cimenterie.
Fuchsite.
Pinites.
Micas contenant Mn⁺⁺⁺.
Manganophyllite.
Chrome ocre.
Wolchonskoïte.

Conclusions générales et classification des minéraux phylliteux.

PREMIÈRE PARTIE

EXAMEN DES MÉTHODES UTILISÉES

Nous avons utilisé au cours de ce travail différentes méthodes d'analyse permettant d'identifier par des propriétés caractéristiques, telle la zone de déshydratation, des minéraux de facies souvent analogue (argiles), de propriétés optiques voisines et difficiles à mesurer.

L'étude de la déshydratation qui a servi de base à ce travail a été complétée par les renseignements donnés par :

- L'analyse thermique différentielle;
- L'analyse dilatométrique;
- L'analyse aux rayons X;
- L'analyse chimique.

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION

L'eau libérée par les minéraux phylliteux correspond à plusieurs variétés que l'on peut classer ainsi :

A. L'eau de constitution que nous définirons comme l'eau résultant de la libération des hydroxyles appartenant au réseau du minéral considéré. Cette eau s'élimine sous l'effet de l'agitation thermique à des températures en général assez élevées et supérieures à 200°. Dans les conditions

normales de pression, le départ de cette eau n'est pas affecté par les conditions atmosphériques d'humidité. Nous avons basé son étude sur la méthode de déshydratation thermique.

B. Les variétés d'eau dont les quantités retenues par les minéraux phylliteux sont affectées par les conditions d'humidité de l'air avec lequel ces minéraux sont en contact. Cette eau s'élimine entre la température ambiante et 200°.

Dans ce groupe, nous pouvons dénombrer l'eau insérée entre les feuillets des minéraux exfoliés, tels l'halloysite, la montmorillonite, etc. Cette eau correspond à l'eau zéolitique, car elle possède un emplacement défini dans la structure du minéral.

A ce groupe appartient aussi l'eau d'humidité ou d'adsorption qui est fixée d'une façon purement superficielle et nullement en rapport avec la constitution chimique du minéral.

Dans l'un et l'autre cas, la déshydratation se fait d'une façon continue lors du chauffage et l'état initial : la quantité d'eau retenue par le minéral dépend de la température et de la tension de vapeur d'eau dans l'atmosphère. L'étude thermique s'avère dans ce cas incomplète; nous l'avons complétée par l'étude des quantités d'eau retenues en présence d'atmosphère d'humidité connue.

I. — Étude de l'eau de constitution.

A. Mode opératoire.

Nous avons utilisé la méthode de déshydratation à température régulièrement croissante dans le temps, proposée par MM. G. Urbain et Ch. Boulanger, et reprise par MM. Guichard, Longchambon, Dubois, Chevenard.

Nous avons réalisé un appareil robuste et précis permettant une manipulation rapide et simple avec un enregistrement mécanique. Toutes les complications découlant de l'enregistrement optique sont ainsi éliminées (développement des épreuves, vérification de l'appareil en marche, etc.).

La matière à étudier est étalée sur le fond d'une nacelle en platine de 50 mm de diamètre, suspendue par un fil fin en platine au fléau d'une balance à chaîne au 1/2 mg.

La chaînette est fixée d'une part au fléau et est reliée d'autre part à un curseur mobile.

Celui-ci fait varier la charge en se déplaçant. Elle croît lorsqu'il s'abaisse et décroît lorsqu'il s'élève. Toute variation de poids de la matière rompt l'équilibre du fléau et l'incline. Des contacts à mercure par l'intermédiaire d'un relais actionnent un petit moteur qui entraîne le curseur et rétablit l'équilibre. La balance est donc constamment ramenée à l'équilibre, sa sensibilité reste constante. Un stylet fixé au curseur inscrit la courbe de perte de poids sur un papier qui se déroule en fonction du temps.

La nacelle contenant le corps à étudier est placée à l'intérieur d'un four électrique à cycle thermique imposé. Sauf cas spéciaux de déshydratation à température constante par exemple, nous avons adopté une montée en température régulière et uniforme de 100°/h. Pour les températures de 0 à 1 000° nous avons utilisé un four électrique à résistances d'alliage R. N. C. 3 à cycle thermique imposé par un système à haute sensibilité type Chevenard-Journier. L'alimentation par tout ou rien du four est réglée, après relais, par le contact entre un gabarit placé sur un tambour et un index guidé par un barreau d'alliage pyros situé entre les résistances et le tube intérieur du four. Pour les expériences nécessitant des températures comprises entre 0 et 1 300° nous avons réalisé un four à résistances d'alliage Kanthal A₁ dont le cycle thermique était imposé par un régulateur automatique à programme de la pyrométrie industrielle. Malgré l'alimentation du four par tout ou rien, nous n'avons jamais constaté un phénomène de pompage, même aux basses températures. Dans tous les cas la montée en température a été parfaitement rectiligne. Celle-ci est enregistrée pour chaque expérience par un pyropotentiomètre M. E. C. I.

Pour les températures de 0 à 1 000° nous avons utilisé un couple chromel-alumel et entre 0 et 1 300° le couple platine-platine à 10 % de rhodium. Ces couples sont placés à quelques millimètres sous la coupelle de platine renfermant le corps à étudier.

Nous avons opéré le plus souvent sur 2,5 g de matière, ce qui correspondait avec notre appareillage à un déplacement de 10 mm du stylet pour une perte de poids de 2 %. Dans certains cas, avec des produits rares, nous avons travaillé avec 1,25 g et 1 g de matière.

La sensibilité de la balance, bien qu'au 1/2 mg, de par l'inertie due aux contacts à mercure n'était plus que de 1 mg.

Étant donné que nous utilisions 2,5 g de matière, notre appareil nous permettait de déceler et d'enregistrer une perte de poids de 0,04 %. L'incertitude introduite par l'épais-

seur du trait du stylet est supérieure, mais ne peut cependant pas introduire une erreur absolue supérieure à 0,1 %. Les possibilités d'erreur restent donc quasi négligeables. Les minéraux phylliteux les moins hydratés contiennent au moins 4 % d'eau; l'erreur relative que l'appareillage pourra introduire restera toujours inférieure à 2,5 %.

B. Interprétation des résultats.

Les courbes expérimentales fournies par la balance automatique représentent la perte de poids de l'échantillon en fonction du temps. Le pyropotentiomètre donne d'autre part la courbe température-temps. La comparaison de ces deux courbes permet de déduire la courbe perte de poids-temps et de déterminer les températures des accidents thermiques.

Nous avons envisagé la réalisation d'un appareil permettant l'enregistrement mécanique direct de la courbe perte de poids-température. Nous l'avons abandonné, car si pour une cause quelconque la montée en température du four se trouve modifiée, la courbe résultante poids-température l'est aussi. En effet, comme nous le verrons dans la suite, la déshydratation est une réaction fonction de la vitesse de chauffage et la zone de déshydratation indiquée par l'appareil serait alors erronée pour la base adoptée de 100°/h.

La courbe perte de poids-température peut être décomposée en plusieurs parties (fig. 1). La première, horizontale, va jusqu'à la température inférieure θ_1 au-dessous de laquelle la réaction n'a pas lieu ou avec sa cinétique si lente qu'elle n'est pas décelable. Ensuite vient une portion de courbe traduisant le début de la déshydratation. Puis une troisième partie correspondant à la décomposition rapide et une quatrième où elle s'achève, retardée par des phénomènes secondaires, adsorption par exemple. Enfin, la cinquième partie horizontale indique que la réaction est achevée.

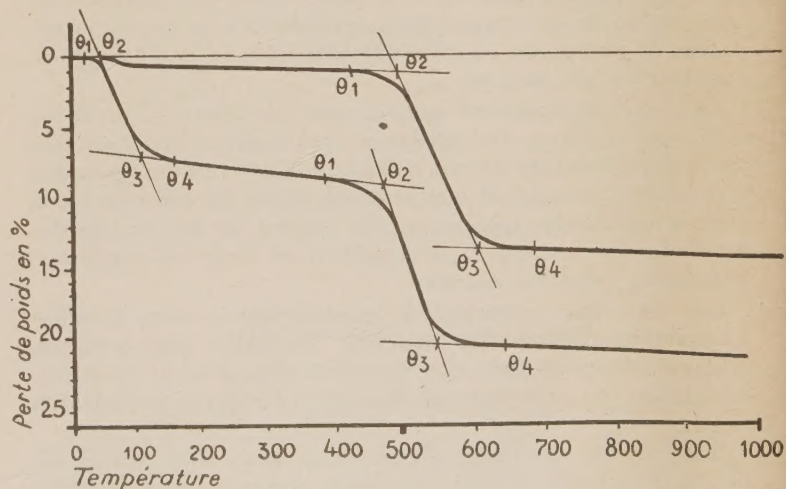


Fig. 1. — Détermination de la zone de déshydratation.

Outre l'évaluation assez délicate par ailleurs des températures de début de décomposition θ_1 et de fin de décomposition θ_4 , on peut déterminer arbitrairement par l'intersection du prolongement des portions 1 et 5 de la courbe et de la tangente à la courbe dans la partie de décomposition rapide 3, deux températures dont la considération est très commode :

- a) La température de début de déshydratation rapide θ_2 ;
- b) La température de fin de déshydratation rapide θ_3 .

Ces deux températures sont pratiquement les plus importantes, car elles situent la zone caractéristique où chaque minéral se décompose rapidement, compte tenu de la montée en température adoptée. Elles permettent un classement rapide et pratique des différents minéraux. Réciproquement, elles permettent d'identifier la présence de tel ou tel minéral dans un mélange. On peut même, comme nous le verrons dans la suite, comparer la stabilité des réseaux des minéraux et en tirer des conclusions sur les liaisons interatomiques et la symétrie des réseaux.

C. Discussion du mode opératoire.

M. Guichard a déjà montré les avantages théoriques et pratiques présentés par la méthode de déshydratation à température régulièrement croissante dans le temps. Nous allons cependant discuter et développer à nouveau quelques-uns des avantages et inconvénients de la méthode utilisée.

Nous ne nous attarderons pas sur l'intérêt primordial d'un enregistrement automatique, mécanique et continu, et nous développerons uniquement :

- a) *Variations de poids dues à d'autres phénomènes que l'élimination de l'eau.*

Les courbes expérimentales représentent la perte de poids en fonction de la température.

La méthode de détermination de la déshydratation est donc indirecte, car elle n'est pas basée sur le dosage de l'eau éliminée. Aussi, toutes les réactions s'accompagnant d'une variation de poids seront enregistrées. Parmi les pertes de poids citons la décomposition des hydrates, des carbonates, sulfates, sulfures, etc.; parmi les augmentations de poids, l'oxydation de composés au minimum (fer ferreux par exemple), l'adsorption de gaz, etc.

Les roches argileuses contiennent en général, outre les minéraux argileux, des minéraux secondaires provenant des roches qui leur ont donné naissance. Ces minéraux peuvent être inertes du point de vue perte de poids, les plus fréquents sont le quartz, les feldspaths, les oxydes de fer principalement. On les rencontre particulièrement avec les kaolinites, halloysites, montmorillonites.

Les minéraux perturbant la déshydratation sont presque exclusivement, soit des hydrates (goethite, lépidocrocite, gibbsite, diaspore, etc.), soit des carbonates (calcite, dolomie, giobertite, etc.). On peut les éliminer à l'acide chlorhydrique dilué.

Les courbes de perte de poids, si elles sont perturbées par la présence de ces minéraux secondaires, présentent réciproquement l'avantage de les déceler, de les caractériser par leur zone de décomposition et même de pouvoir les doser. Nous avons vu d'autre part les moyens de les éliminer.

Nous devons, par contre, porter notre attention plus particulièrement sur les minéraux contenant des composés au minimum : le cas le plus fréquent est celui du fer ferreux. Car, parallèlement à la déshydratation et à la destruction du réseau du minéral hydraté, le fer ferreux libéré s'oxyde en fer ferrique si l'on travaille dans l'atmosphère. Dans ces

conditions la balance enregistre la résultante entre la perte de poids due à la déshydratation et l'augmentation de poids due à l'oxydation. La perte de poids résultante peut être considérablement diminuée. Il ne faudrait pas l'imputer à la présence d'une impureté inerte. Une déshydratation dans l'azote évite ce phénomène secondaire. Il en est de même pour tous les minéraux contenant dans leur réseau des cations à une valence inférieure à celle qu'ils possèdent dans l'oxyde stable à la température de déshydratation.

- b) *Influence de la vitesse de montée en température.*

La déshydratation est une réaction de décomposition. Comme toutes les réactions elle nécessite un certain temps pour s'accomplir. Il existe, de plus, une température minimum au-dessous de laquelle, pour un minéral donné, elle ne se produit pas. On peut envisager deux hypothèses pour l'interpréter. La cinétique de la réaction est alors ou si lente que la décomposition n'est pas décelable ou, plus vraisemblablement, la réaction exige un certain seuil d'énergie minimum qu'il faut dépasser. On peut en effet considérer que la déshydratation s'effectue lorsque l'énergie cinétique conférée aux groupements hydroxydes par agitation thermique dépasse l'énergie interatomique qui les retient aux autres atomes du réseau. La détermination exacte de cette température minimum au-dessous de laquelle la déshydratation n'a pas lieu est assez délicate, et, d'autre part, celle-ci peut varier. Elle peut ainsi être abaissée sensiblement, comme nous le verrons dans la suite pour certains minéraux, par une modification de la texture ou par une attaque chimique de certains composés à hautes températures (électrolytes adsorbés, par exemple). Cette température reste cependant suffisamment définie pour être caractéristique d'un minéral.

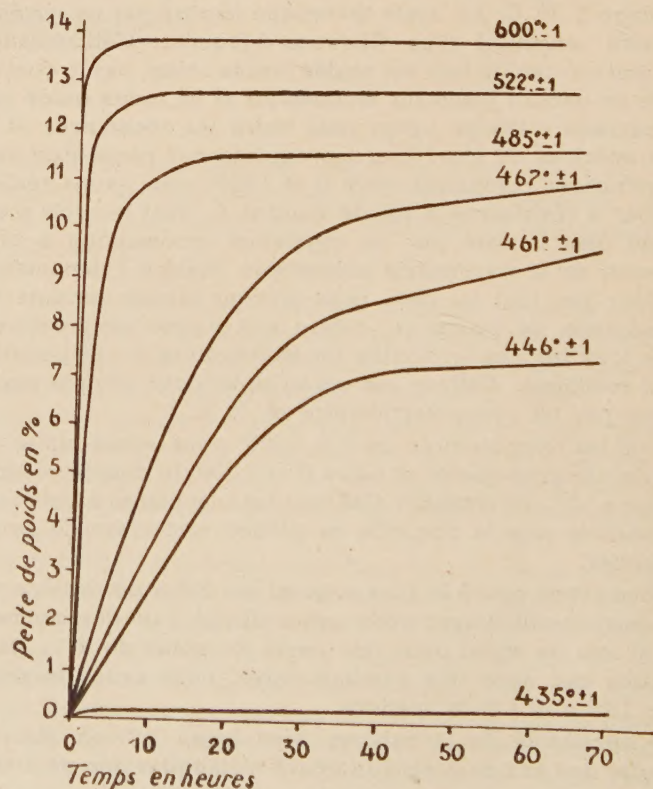


Fig. 2. — Déshydratation de la kaolinite à température constante (kaolinite d'Arvors).

La température de fin de déshydratation est également difficile à déterminer avec précision car elle dépend de phénomènes secondaires telle que la rétention d'une partie de l'eau libérée au cours de la déshydratation par des phénomènes d'adsorption à haute température.

Les températures de début et de fin de déshydratation rapide qui sont les plus faciles à déterminer dépendent de la cinétique de la réaction. Elles sont donc tributaires du mode opératoire utilisé : tout particulièrement de la vitesse de montée en température.

Lorsque l'on augmente cette dernière, les températures de début et de fin de réaction rapide croissent. La courbe de déshydratation se couche sur l'horizontale, la température de fin de déshydratation est proportionnellement plus relevée que celle du début.

Nous avons utilisé une montée régulière et uniforme de 100°/h. En dessous, les courbes sont peu différentes et tendent vers la courbe de déshydratation à température constante. La courbe limite serait une verticale élevée à la température de début de déshydratation. Le grave inconvénient que représentait le déplacement des courbes de déshydratation est neutralisé par le fait qu'au-dessous d'une montée de 120°/h les variations sont faibles et que la majorité des expérimentateurs ont adopté des montées en température voisines de 100°/h. Outre l'attraction du système à base 10, cette donnée présente de nombreux avantages pratiques.

Si l'on examine dans les mêmes conditions un grand nombre d'échantillons de même espèce, on peut définir les caractères de l'espèce au moyen des courbes de déshydratation. On peut de même, ensuite, identifier l'espèce dans un mélange et même évaluer sa teneur. On devra toutefois tenir compte des possibilités de rencontrer associés plusieurs minéraux ayant des zones de déshydratation identiques ou très voisines. Nous avons donc, dans la méthode de perte de poids à température croissante, une méthode de choix d'identification des minéraux hydratés et tout particulièrement des roches argileuses.

II. — Étude de l'eau libérée à basse température.

L'étude du départ de l'eau libérée à basse température par la méthode de déshydratation à température régulièrement croissante dans le temps est incomplète et reste superficielle, car si l'élimination sous forme d'eau des hydroxyles répartis dans le réseau n'est pas influencée, dans les conditions normales de pression, par les variations de l'humidité atmosphérique, il n'en est pas de même pour l'eau éliminée en dessous de 200°. Cette eau ne se trouve vraisemblablement pas sous forme d'hydroxyles mais de molécules d'eau que l'on peut classer en deux variétés suivant la place qu'elles occupent.

On peut distinguer l'eau qui s'insère entre les feuillets des minéraux exfoliés et qui a une place définie dans le réseau. Cette variété peut être appelée eau zéolitique, puisqu'elle remplit un rôle analogue à celui de l'eau qui s'insère dans la maille des zéolites.

Outre cette eau zéolitique qui a un caractère bien défini, existe l'eau d'adsorption ou d'humidité. Les molécules d'eau polaires sont retenues par attractions résiduelles à la surface du minéral. L'eau ainsi retenue dépend de la surface de contact entre l'atmosphère ambiante et le minéral, donc de la finesse des grains de l'échantillon.

Les deux variétés d'eau définies ci-dessus ont des données thermodynamiques différentes de celles des hydroxyles constituant ce que nous avons dénommé l'eau de constitution.

L'eau zéolitique et l'eau d'adsorption dépendent toutes deux de la température et de la tension de vapeur d'eau dans l'atmosphère. Nous avons donc envisagé leur étude en fonction de l'humidité relative de l'air. Nous avons réalisé à cet effet des atmosphères d'humidité connue à 20°. Les solutions salines saturées en présence de cristaux entretiennent une humidité définie et variable d'un sel à l'autre. Nous avons, pour couvrir l'échelle des humidités, adopté les sels suivants qui correspondent aux taux d'humidité ci-dessous mentionnés à 20° :

Sel	Humidité relative à 20°	Tension vapeur d'eau en m/m de Hg.
(NO ³) ₂ Pb.....	98	17,2
SO ⁴ Zn, 7H ² O.....	90	15,8
SO ⁴ (NH ⁴) ₂	81	14,2
ClNH ⁴ + NO ³ K.....	72,6	12,7
NaBr, 2H ² O.....	58	10,2
Cr ² O ⁷ Na ² , 2H ² O.....	52	9,12
(NO ³) ₂ Zn, 6H ² O.....	42	7,36
CaCl ² , 6H ² O.....	32,3	5,66
CH ³ CO ² K.....	20	3,51
Zn Cl ² , 1,5 H ² O.....	10	1,74

L'utilisation de solutions cristallines saturées en présence de cristaux offre l'avantage de ne pas avoir à re préparer les solutions après quelques mesures, comme cela serait nécessaire en présence, par exemple, de solutions titrées d'acide sulfurique et d'eau.

Les essais ont été effectués sur 1 à 2 g de matières, tamisées à sec au tamis 200 pour les matières pulvérulentes. Dans ces conditions, l'équilibre entre le minéral et l'atmosphère ambiante se fait rapidement. D'après différents essais préliminaires, la vitesse d'équilibre est telle que celui-ci est pratiquement établi au bout de 48 h. Mais pour certains échantillons très fins l'équilibre peut être plus long et atteindre 5 j. On ne relève ensuite que des variations négligeables. Nous avons adopté une durée minimum de contact de 7 j entre le minéral et l'atmosphère contrôlée.

L'échantillon préparé est laissé étalé pendant 7 j minimum sur un verre de montre, dans un « dessiccateur » d'humidité connue. Les différences de poids enregistrées sont toutes ramenées en % par rapport à l'échantillon sec. Celui-ci est obtenu en laissant plusieurs heures ou même 1 à 2 j, jusqu'à poids constant, un des échantillons dans une étuve à 200°.

ÉTUDE DES ALTÉRATIONS

Les minéraux phylliteux se présentent rarement sous forme de cristaux macroscopiques bien caractéristiques. Ils se trouvent le plus souvent en masses rocheuses sans caractère cristallin apparent ou sous forme argileuse. Certaines espèces sont toujours sous cette dernière forme, d'autres se présentent sous l'une et l'autre.

Des essais préliminaires nous ont montré que le fait pour un même minéral de se trouver sous forme de macrocristaux ou de particules microscopiques faisait varier certaines propriétés physiques, telle sa zone de déshydratation.

L'étude des variations des propriétés physiques en fonction de la texture des échantillons devenait très importante, d'autant qu'elle était en liaison avec les phénomènes naturels de l'érosion et du remaniement des minéraux.

L'érosion agit de deux façons sur les roches. Elle a, tout d'abord, une action mécanique qui agit dans le sens d'une diminution de la grosseur des agrégats et des cristaux. Le terme de ces transformations aboutit aux facies argileux. On peut tout de suite noter qu'à côté de cette diminution de la grandeur des cristallites s'ajoute la fissuration des cristaux suivant les plans de moindre résistance (clivages). Celle-ci entraîne la possibilité de rétention d'eau dans ces fissures et amorce une division plus poussée de la matière.

En même temps que croît la finesse des grains, la surface de contact entre le cristalloïde et le milieu ambiant croît. Les réactions chimiques sont facilitées et conduisent dans certains cas à des transformations importantes. L'érosion se fait d'ailleurs presque toujours au contact de solutions salines plus ou moins agressives.

Nous avons donc essayé d'étudier systématiquement les altérations et les transformations des minéraux phylliteux résultant de leur broyage dans des milieux différents. Il était alors important de reproduire au laboratoire des phénomènes analogues à ceux qui résultent de l'érosion prolongée dans des solutions diluées. Nous avons adopté le broyage, de 10 à 100 h suivant les échantillons, dans un broyeur à molette en porcelaine; le broyage a été fait dans l'eau pure, en solution chlorhydrique ou sulfurique 1 N, en solution potassique 1 N ou, plus exceptionnellement, à sec. Ces conditions permettaient d'obtenir dans un temps restreint des phénomènes analogues à ceux que la nature réalise dans un temps beaucoup plus long. Cette étude nous a montré que tous les minéraux phylliteux peuvent prendre le facies argileux.

Nous avons vérifié l'existence d'un certain nombre de ceux-ci à l'état naturel.

Nous avons pu de même montrer l'identité de certaines variétés argileuses naturelles et de minéraux bien cristallisés. L'inutilité de certaines dénominations en usage est apparue.

Nous avons enregistré l'existence de différences de stabilité entre les minéraux en macrocristaux et ceux sous forme pulvérulente. Nous avons pu en déduire des relations concernant la dégradation du réseau pendant le broyage.

Cette étude nous a donné en outre de nombreux renseignements qui permettent de mieux comprendre la genèse de certaines roches argileuses et la formation de certains minéraux de remaniement.

ÉTUDE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

L'analyse thermique différentielle permet de compléter les renseignements fournis par l'analyse déshydratométrique. Elle nous a servi à séparer les variétés présentant des différences dans les crochets exothermiques. L'appareil utilisé est constitué de deux pyropotentiomètres enregistreurs M. E. C. I. L'un enregistre la température de l'échantillon de référence constitué par du corindon, l'autre enregistre les différences de température entre l'échantillon de référence et le minéral à étudier. Les couples utilisés étaient en chromel-alumel.

L'analyse thermique différentielle possède les mêmes défauts que la déshydratation. Comme celle-ci, c'est une méthode indirecte qui enregistre toutes les variations thermiques engendrées par toutes les réactions : déshydratation ou autres.

Ces réactions mettent un certain temps à s'accomplir, la

zone de température dans laquelle la réaction se produit dépend de la vitesse de montée en température. On vérifie, en effet, que pour une vitesse de 100°/h identique à celle utilisée pour la déshydratation, les températures auxquelles se produisent les anomalies thermiques coïncident avec celles des anomalies relevées sur la courbe de perte de poids. Étant donné que les différences de températures entre l'échantillon de référence et le minéral étudié sont très petites, l'amplitude des crochets caractéristiques est extrêmement faible.

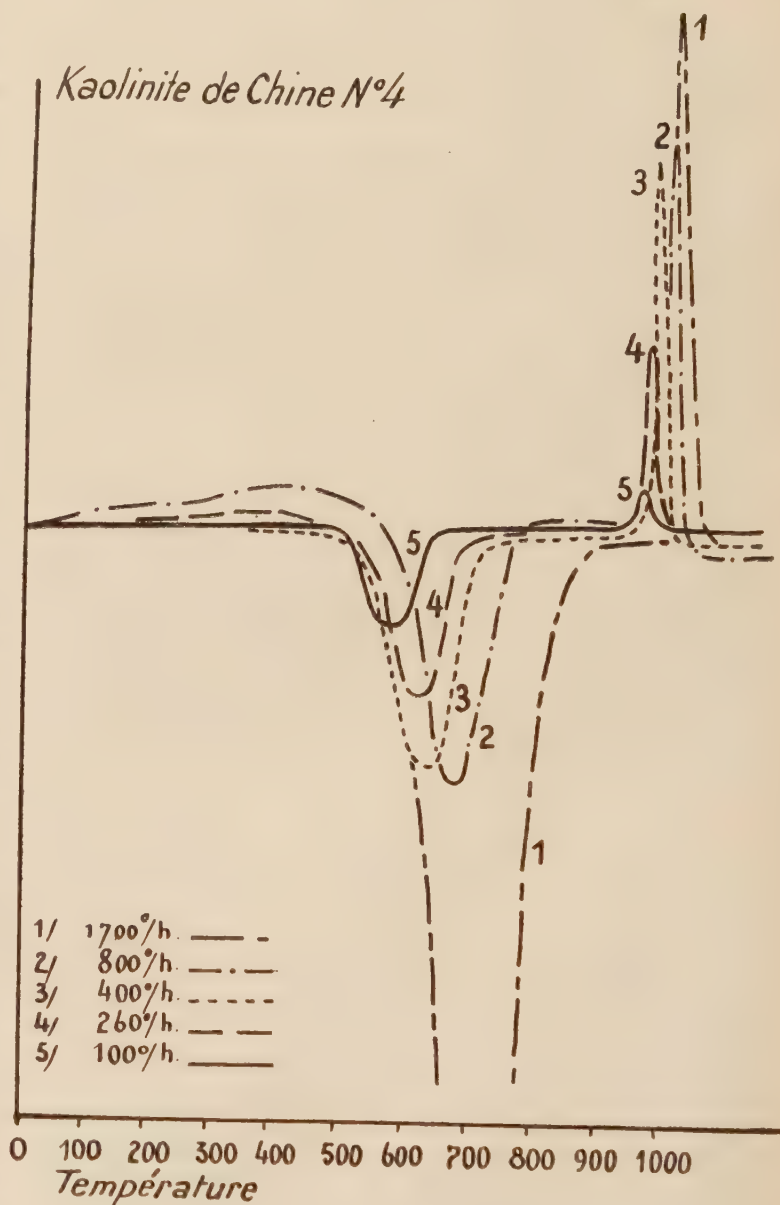


Fig. 3. — Variation de la courbe thermique différentielle en fonction de la vitesse d'échauffement.

Nous avons donc utilisé, comme la plupart des auteurs, une montée en température rapide de l'ordre de 600 à 800°/h. Les crochets sont plus marqués et la courbe plus lisible. Dans ces conditions, les différences de température entre l'échantillon de référence et le minéral peuvent atteindre une dizaine de degrés au cours d'une réaction endothermique comme la déshydratation d'une kaolinite.

ÉTUDE DILATOMÉTRIQUE

Nous avons utilisé l'analyse dilatométrique des échantillons crus, en vue de vérifier s'il y avait concordance entre les anomalies dilatométriques et la déshydratation des minéraux phylliteux.

Les mesures ont été faites avec un dilatomètre Chevenard différentiel, dans lequel on compare la dilatation de l'échantillon à étudier à celle d'un barreau en alliage spécial « pyros » de dilatation connue.

Étant donné les grandes variations de longueur (dilatation et surtout retrait) des échantillons crus, nous avons adopté l'utilisation d'éprouvettes de 13 mm de longueur et de 5 à 10 mm² de section.

L'échauffement des échantillons était assuré par un four électrique à cycle thermique imposé par un système à haute sensibilité Chevenard-Journier (précédemment décrit). La montée en température a été fixée à 100°/h pour que l'on puisse comparer les courbes de dilatation et de déshydratation.

Les courbes dilatométriques sont beaucoup plus complexes que les courbes de perte de poids. Mais elles ont l'avantage de mettre en évidence d'autres phénomènes importants. En effet, les courbes dilatométriques résument les variations de longueur dues à la dilatation du réseau sous l'effet thermique, au retrait résultant de l'élimination de l'eau d'interposition, aux anomalies de dilatation résultant des variations de constituants et enfin, à haute température, au frittage. Nous vérifierons dans la suite que pour certains minéraux, l'élimination de l'eau de constitution ne se manifeste pas sur la courbe dilatométrique, ce qui laisse supposer que le réseau se conserve. Ainsi l'analyse dilatométrique complète les renseignements donnés par la déshydratation. De même des différences de facies créent souvent des différences notables sur la courbe de dilatation. L'étude dilatométrique qui n'a presque pas encore été utilisée se présente comme complexe mais très intéressante. Elle permet de vérifier facilement la zone de destruction du réseau, de comparer par une nouvelle méthode les minéraux, de percevoir certaines propriétés conférées par la structure, etc.

ÉTUDE AUX RAYONS X

Les diagrammes de rayons X ont été faits au Laboratoire de M. Guinier au Conservatoire national des Arts et Métiers. Les échantillons étaient observés par transmission. La matière était placée entre une feuille très fine d'aluminium et une pellicule de collodion sur la circonférence d'une chambre de 60 mm de diamètre, ce qui équivalait à une chambre de 60 mm de rayon. Le faisceau de rayons X était rendu parfaitement monochromatique par passage à travers un cristal. La longueur d'onde utilisée était celle donnée par la raie K α du cuivre K $_{\alpha}$ Cu = 1,539 Å.

La feuille d'aluminium, sur laquelle était collée la matière à étudier, donne 3 raies qui servent d'étalon interne et permettent de corriger les faibles écarts dus aux variations de longueur du film, etc. La présence des 3 raies dues à l'aluminium a cependant l'inconvénient de masquer ces mêmes raies si elles existaient dans le diagramme de la matière à

étudier. Nos diagrammes ne pourront donc pas nous donner les raies 2,338, 2,024 et 1,431 Å correspondant respectivement aux réflexions sur les plans 111, 200, 220 de l'aluminium.

Nous n'avons utilisé les rayons X que dans des cas spéciaux pour préciser certains points de détail (Comparaison entre deux minéraux, grand écart réticulaire pour les minéraux exfoliés, etc.).

Nous avons rattaché l'intensité des raies à la raie la plus intense :

T F,	très fort.
F,	fort.
M,	moyen.
P,	petite.
A P V,	à peine visible

La présence de très petites quantités (1 %) de quartz suffit à faire apparaître la raie caractéristique de 3,35 Å. Les trois raies principales du quartz α sont : 3,35-4,25 et 1,82 Å. Dans tous les cas l'apparition d'une raie à 3,35 Å sera l'indice de la présence de quartz. La plupart des minéraux argileux naturels contiennent du sable très fin qu'il est difficile d'éliminer totalement. Aussi la raie à 3,35 Å est presque toujours présente, plus ou moins affaiblie, sur les clichés d'argile naturelle.

L'ANALYSE CHIMIQUE

Nous avons enfin complété les renseignements fournis par les méthodes précédentes par ceux de l'analyse chimique. Malheureusement, si l'analyse chimique est indispensable pour préciser certains points, elle reste actuellement une méthode impraticable pour une étude massive comme c'était notre cas. Nous n'avons pu procéder qu'à l'analyse des échantillons les plus caractéristiques. De même, pour nous décharger, nous avons recherché les échantillons dont l'analyse avait été déjà faite et dont nous étions sûrs. Nous avons utilisé les procédés généraux en usage dans l'analyse des silicates qui sont bien connus et dont les bases essentielles sont réunies dans la norme A. F. N. O. R. NF = B 8-21 — 1940.

Nous ne détaillerons donc pas les manipulations analytiques, mais nous remarquerons que nous avons, lorsque cela était possible, transformé les résultats de l'analyse chimique centésimale en formules structurales. Nous avons utilisé pour cette transformation la méthode de répartition des molécules basée sur le nombre d'oxygène présent dans le réseau. Celle-ci suppose que l'on connaît par avance le type du réseau (7 ou 10 Å). Cette estimation, a priori, n'est pas gênante, car dans la plupart des cas on sait si le minéral appartient à l'un ou l'autre groupe. Si on ne le connaissait pas, les rayons X ou la confrontation de la zone de déshydratation, de la courbe de dilatation-retrait et de l'analyse centésimale suffiraient pour le déterminer. Le calcul en formule structurale permet de mieux suivre les phénomènes de substitution isomorphiques et les anomalies qui en découlent. Il permet aussi de vérifier l'exactitude de l'analyse centésimale ou la pureté de l'échantillon analysé, car dans l'un et l'autre cas l'établissement de la formule structurale n'est pas possible, le nombre des cations devant constituer les couches tétraédriques et octaédriques étant ou trop ou pas assez grand et non voisin de celui imposé par la théorie.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES MINÉRAUX PHYLLITEUX

Nous avons considéré la structure comme base de ce travail sur les minéraux phylliteux.

Les éléments de la structure des silicates sont suffisamment connus actuellement pour qu'il ne soit pas nécessaire de les rappeler ici.

Les minéraux phylliteux appartiennent à des types structu-

ralement divers qui tirent leur principale caractéristique de l'épaisseur de leur feuillet. Celle-ci peut être voisine de 7,10 ou 14 Å.

Nous avons groupé les minéraux que nous avons étudiés en quatre groupes correspondant aux feuillets élémentaires : 7 Å, 10 Å (talç), 10 Å (mica) et 14 Å.

1^{er} GROUPE

Ce groupe comprend les minéraux dont le feuillet est voisin de 7 Å d'épaisseur.

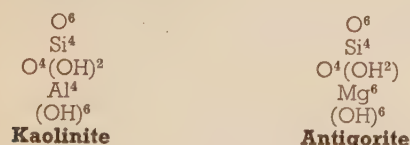
Le feuillet dissymétrique est constitué d'une couche de tétraèdres SiO_4 enchaînés par leur base et associés en couronnes hexagonales formant un feuillet (Si_2O_5)[—]. Les minéraux de ce groupe se différencient par les ions liés au côté actif des tétraèdres SiO_4 . On peut envisager, pour la couche octaédrique liée à la couche tétraédrique, deux arrangements possibles différents par la symétrie des liens valenciels.

a) Deux ions trivalents réalisent une couche à symétrie imparfaite du type hydrargillite ;

b) Trois ions bivalents forment une couche où tous les liens valenciels sont équivalents comme dans la brucite.

Au 1^{er} groupe de symétrie appartiennent la kaolinite, et l'halloysite caractérisée par une exfoliation du réseau qui amène son feuillet élémentaire à 10 Å.

Au 2^e groupe de symétrie appartiennent les antigorites magnésiennes et nickelifères. On ne connaît pas de minéral magnésien exfolié homologue de l'halloysite. Les structures types de ces composés sont :



LA KAOLINITE

La kaolinite est l'espèce la plus commune des argiles. Elle est la mieux connue du point de vue technique comme du point de vue scientifique. Nous allons cependant en étudier quelques échantillons afin que cette étude sur les minéraux phylliteux soit complète.

La kaolinite se présente en général sous forme de masses argileuses blanches plus ou moins friables, souvent souillées par des hydroxydes de fer, du quartz et des micas. Nous avons étudié en outre quelques échantillons à facies spécial ; telle la kaolinite de Cosnes (n° 1) qui se présente en petites plaquettes papyracées de 1 mm de côté au plus et sans aucun contour polyédrique. Nous avons aussi pu étudier, grâce à l'obligeance de Mlle Halm, trois échantillons compacts très durs et sans plasticité après broyage (flint-clay) qui se trouvent dans les gisements de bauxite.

I. — Étude de l'eau de constitution.

La kaolinite se déshydrate en une seule fois bien que les hydroxyles soient de deux sortes dans sa structure. Nous retrouverons cette propriété pour tous les autres minéraux. La petite quantité d'eau éliminée à basse température est due en partie à de l'eau d'humidité et en partie à de l'eau provenant des hydroxyles d'une portion du réseau plus ou moins démolie. (Voir tableau I ci-contre.)

II. — Étude des altérations.

Le broyage de la kaolinite conduit à une diminution notable du départ d'eau de constitution et à une augmentation corrélative du départ d'eau à basse température.

L'eau retenue mécaniquement à la surface des grains est faible (1 %) ainsi qu'on peut s'en assurer par les courbes donnant l'eau retenue en milieux d'humidité contrôlée. Le broyage augmente la surface et fissure les cristaux, ce qui équivaut à une augmentation importante de la surface accessible aux molécules d'eau. Mais en même temps une partie du minéral est démolie et transformé en résidus plus ou moins organisés. Le départ d'eau à basse température est ainsi fortement accru pendant que l'eau de constitution, éliminée entre 490 et 570°, diminue. Il est bien évident que dans ces conditions la composition chimique centésimale du minéral n'a pas varié, seule sa structure est altérée. Ce serait le cas des échantillons 6 et 7.

Échantillons	Éléments octaédriques				Éléments tétraédriques				O^{--}	$(\text{OH})^-$	K^+, Na^+
	Al^{+++}	Fe^{+++}	Si^{++++}	Ti^{++++}	Si^{++++}	Al^{+++}					
N°s											
Théorique.	4	—	—	—	4	—	—	—	10	8	—
4.....	3,99	—	—	—	3,98	—	—	—	10	8	0,07
6.....	4	—	—	—	3,81	0,19	—	—	10	8	—
7.....	3,83	0,06	0,04	0,02	4	—	—	—	10	8	—

Le broyage s'accompagne de même d'une diminution faible mais sensible de la zone de déshydratation. La zone de décomposition de la kaolinite de Sañado qui est une des plus élevées, 500 — 610°, est ramenée à 460 — 545°, après broyage à l'eau durant 50 h. Cette zone correspond à celle des kaolins naturels (n° 6 par exemple). Ceci nous montre le rapport entre le facies et la stabilité. Il ne semble cependant pas nécessaire, comme pour d'autres minéraux, de distinguer dans les kaolinites deux variétés, car toutes sont micro-cristallines et les fluctuations de la stabilité sont faibles.

TABLEAU I

DÉSHYDRATATION DE LA KAOLINITE

Échantillons	Nos	Eau d'adsorption					Eau de constitution				
		θ^1	θ^2	θ^3	θ^4	Eau % cuit	θ^1	θ^2	θ^3	θ^4	Eau % cuit
Kaolinite de Sañodo (Mexique).....	2	—	37	75	—	1,41	420	500	610	735	16,25
Argile de Coïmbre (Portugal).....	3	—	20	70	—	1,88	430	450	565	740	15,76
Kaolin de Chine.....	4	—	30	70	—	1,52	450	460	610	720	15,67
Kaolinite de Bounnabor (U. R. S. S.).....	5	—	20	60	—	2,15	430	495	565	720	15,30
Kaolin Ia de Saxe.....	6	—	30	70	—	1,62	435	470	590	710	14,65
Kaolin de Zettlitz « impérial ».....	7	—	25	70	110	2,23	420	500	575	745	14,60
Kaolin de Cosnes (Nièvre).....	1	—	30	85	100	1,95	340	495	585	705	12,18
Flint clay oolithique du Missouri (U. S. A.).....	190	—	30	80	130	2,57	395	470	555	710	14,25
Flint clay (Var).....	191	—	30	85	—	1,68	425	480	560	660	15,50
Flint clay (Var).....	192	—	—	—	—	1,88	410	485	560	750	15,53
Kaolinite de Sañodo broyée 50 h à l'eau.....	151	—	30	185	—	10,23	—	460	545	700	6,58

Nous avons cherché des variétés à grosse cristallisation (nacrite, dikite) mais les échantillons que nous avons trouvés dans les collections sous ces dénominations ne peuvent appartenir à la kaolinite. En effet, ils ne contiennent que de 5 à 5,20 % d'eau de constitution sur cuit. Leur déshydratation se fait en moyenne entre 550, 610 et 760, 820°. Cette zone de température correspond d'ailleurs à celles données par quelques auteurs pour ces minéraux. L'étude des variétés de « kaolinite » en gros cristaux serait à poursuivre. On peut présumer que si des échantillons à grosse cristallisation de kaolinite existent, il y aura une différence de stabilité. Il sera alors nécessaire de faire la distinction générale à toutes les phyllites : minéral α en macro-cristaux et minéral β argileux moins stable.

La plupart des kaolins commerciaux ne correspondent pas à des kaolinites pures. Ils contiennent fréquemment du quartz et un minéral contenant des alcalis. Les kaolins contenant des alcalis sont, en général, plus plastiques que les autres. On ne peut donc attribuer ces alcalins à du feldspath. Leur teneur, d'autre part, ne permet pas de les attribuer à l'échange de base. Nous avons pu déterminer, comme nous le verrons par la suite, que ces kaolinites sont associées à de la muscovite β . Cette muscovite, de même composition chimique que la muscovite ordinaire α , s'en différencie par son facies argileux et sa zone de déshydratation. Celle-ci coïncide avec celle de la kaolinite et s'étale de 450 à 550°. La teneur en eau de constitution est de 4 % environ. Elle est accompagnée d'un départ d'eau à basse température.

Ceci permet de comprendre que des kaolins exempts de quartz, de feldspath, contiennent une teneur en eau de constitution inférieure à la quantité théorique et des alcalis en proportions variables mais notables. Chaque fois que l'on remplace 1 % de kaolinite par 1 % de muscovite β , la teneur en eau de constitution du mélange est abaissée de 0,10 % et la teneur en alcali croît de 0,10 %.

III. — Étude de l'eau libérée à basse température.

La quantité d'eau retenue par la kaolinite à basse température est toujours faible. Dans les conditions normales de température (20°) et d'humidité (20 à 80 %), la quantité d'eau ainsi retenue est voisine de 1 % pour la plupart des kaolinites.

Ainsi que nous l'avons déjà vu, le réseau de la kaolinite est

stable au broyage. Cependant, lorsque celui-ci est suffisant, on constate un report de l'eau de constitution en eau libérable à basse température. Toute la courbe donnant les quantités d'eau retenues en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère est alors relevée vers les teneurs en eau plus importantes. Si le broyage n'a pas fait varier la composition chimique du minéral, la composition cristalline a varié. Une partie de la kaolinite est démolie et conduit à des débris plus ou moins amorphisés de l'ancien réseau et à des hydroxydes. En même temps l'augmentation de la finesse des particules résultantes augmente la teneur en eau adsorbée à la surface. Ces deux phénomènes concomittants entraînent une augmentation de l'eau éliminée à basse température. Il ne faudrait pas confondre cette eau avec celle de l'hallowysite qui a des propriétés différentes.

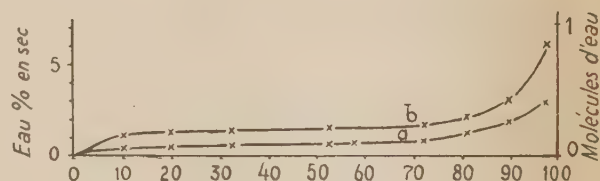


Fig. 4. — Eau retenue en atmosphère d'humidité contrôlée.

Kaolinite : Kaolinite d'Arvros naturelle (a).
Kaolinite d'Arvros broyée 50 h à l'eau (b).

IV. — Étude thermique différentielle.

Bien connues, les courbes d'analyse thermique de la kaolinite, outre le crochet endothermique correspondant à la perte de l'eau de constitution, sont caractérisées par un crochet exothermique vers 980° qui correspondrait à une recristallisation du système, plus ou moins organisé, d'oxydes laissés par la déshydratation. Pour une montée en température de 600°/h, le crochet endothermique s'étale de 500 à 700° et présente son amplitude maximum pour 610° environ. Le crochet exothermique présente son amplitude maximum pour 980°. Le broyage à l'eau (échantillon n° 151) diminue notablement l'intensité des crochets. Il apparaît en outre un crochet endothermique à basse température. Le crochet endothermique est abaissée de 40°, alors que le crochet exothermique n'est abaissée que de 20°.

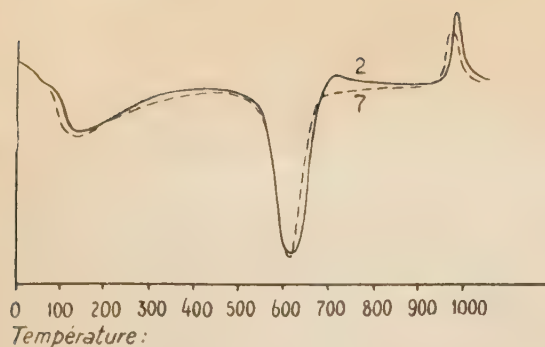


Fig. 5. — Analyse thermique différentielle.

Kaolinite : Kaolinite de Sañodo : n° 2.
Kaolinite de Zettlitz : n° 7.

V. — Étude dilatométrique.

Les courbes de dilatation-retrait des kaolinites débutent par un très léger retrait correspondant au départ de l'eau d'humidité. On enregistre ensuite une faible dilatation de 0,3 à 0,4 % jusqu'à 500°. Un retrait important de 2% environ se manifeste avec le départ de l'eau de constitution. Ce retrait se prolonge au delà de 650° jusqu'à 900°, mais il est moins



Fig. 6. — Dilatation. Retrait de la kaolinite.

Kaolinite de Sañodo : n° 2.
Kaolinite de Chine : n° 4.
Flint-clay du Var : n° 191.
Flint-clay du Var : n° 192.
Kaolinite n° 2 broyée 80 h à l'eau (échelle 1/2).

intense que dans la première phase. Il s'accélère après 900° avec un début de frittage et de recristallisation de la masse.

L'échantillon n° 151 broyé présente, après un très important retrait à basse température, une allure analogue aux autres courbes. Le retrait consécutif au départ de l'eau de constitution est diminué mais il est plus différencié du retrait qui le suit par une anomalie très marquée vers 750°.

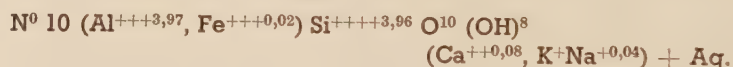
Les échantillons impurs qui contiennent du quartz, ce qui est fréquent dans les kaolins commerciaux, voient leur courbe de dilatation-retrait légèrement modifiée. Le début du retrait consécutif au départ de l'eau de constitution est reporté de 450-500° à 575°, température de transformation du quartz β en quartz α , car cette transformation est accompagnée d'une augmentation de volume importante. La courbe est ensuite analogue, cependant on enregistre souvent sur de tels échantillons une anomalie vers 950°.

L'HALLOYSITE

L'halloysite se présente sous forme de masses compactes blanches ou légèrement jaune pâle; ayant un lustre gras-seux. Elle est difficile à délayer dans l'eau. Il est ainsi facile de la séparer de la kaolinite qui l'enrobe, dans l'argile des Eyzies par exemple, où on la rencontre en rognons disséminés.

La composition chimique de l'halloysite est identique à celle de la kaolinite à la différence près de l'excès d'eau retenue à basse température, excès qui correspond à l'eau zéolitique placée entre les feuillets.

Voici par exemple les analyses de l'halloysite du Djebel-Debar (n° 10) et de la collyrite de Saint-Severs (n° 12) :



I. — Étude de l'eau de constitution.

L'halloysite se déshydrate en deux temps. L'eau de constitution résultant des hydroxydes de la métahalloysite s'élimine dans une zone de température voisine de celle de la kaolinite, peut-être un peu plus tôt si l'on considère les échantillons de Perse et de Saint-Severs. Ce léger décalage peut d'ailleurs très bien s'interpréter par la plus grande finesse de grain de l'halloysite. (Voir tableau II ci-contre.)

Nous avons voulu vérifier si les attaques chimiques et mécaniques avaient une influence sur ce minéral déjà très fin naturellement. Il est admis actuellement que l'halloysite est fragile aux réactifs chimiques. Nous avons, dans ce but, broyé durant 30 h de l'halloysite du Djebel-Debar à l'eau pure, en solution (ClH) 1 N, en solution (KOH) 1 N.

On ne relève que peu de modifications. Les courbes de déshydratation indiquent qu'après broyage à l'eau, la zone de déshydratation de l'eau de constitution est légèrement abaissée, 455-535° au lieu de 485-560°. Après broyage en solution (HCl) 1 N on peut penser qu'une partie du minéral a été attaquée, la teneur en eau de constitution est légèrement diminuée comme dans le cas précédent et surtout la quantité d'eau retenue à basse température devient très grande. Des gels se sont formés, ils sont visibles et constituent, au-dessus de l'halloysite qui se dessèche, des plaques cornées très hygroscopiques. Le broyage en solution (KOH) 1 N pro-

TABLEAU II

DÉSHYDRATATION DE L'HALLOYSITE

Échantillons	Nos	Eau de basse température					Eau de constitution				
		θ ¹	θ ²	θ ³	θ ⁴	Eau % cuit	θ ¹	θ ²	θ ³	θ ⁴	Eau % cuit
Halloysite de Perse.....	8	20	35	100	155	9,70	380	465	530	645	16,30
Halloysite d'Erbourz-Aberdijan.....	9	—	40	115	165	8,45	390	500	555	730	16,30
Halloysite du Djebel-Debar (Algérie).....	10	25	32	105	150	10,60	390	485	560	705	15,95
Halloysite des Eyzies (Dordogne).....	11	30	55	115	165	8,00	390	492	565	680	15,50
Collyrite de Saint-Severs (Landes).....	12	30	48	110	140	7,00	405	445	565	700	16,30
Argile smectique de Condé près Houdan.....	16	40	65	135	190	14,50	370	490	555	680	13,80
Argile de Sézannes.....	17	45	50	120	165	5,42	390	485	565	720	14,45
« Halloysite » du Buisson.....	148	20	40	140	190	24,25	395	472	555	670	8,00
Halloysite du Djebel Debar broyée 30 h à l'eau.....	13	35	45	105	155	10,75	400	455	535	750	14,62
— — — 30 h à HCl 1N....	14	20	40	125	180	31,76	420	455	520	670	14,70
— — — 30 h à KOH 1N....	15	—	35	100	—	6,75	385	480	535	670	18,20

voque un autre phénomène très intéressant : la quantité d'eau retenue à basse température est plus faible que sur l'échantillon naturel ; par contre la teneur en eau éliminée à haute température, qui correspond à l'eau de constitution, est plus grande. Il semble difficile d'admettre que de l'eau zéolithique a été retenue. Il est plus logique de penser qu'une partie du minéral a été attaquée et qu'en milieu alcalin il s'est formé une certaine quantité d'hydrargillite qui se déshydrate dans la même zone de température et contient plus d'eau de constitution que l'halloysite. Cette interprétation est en accord avec la facilité de formation de l'aluminate alcalin qui laisse déposer spontanément des cristaux d'alumine hydratée sous l'influence du CO² de l'air. Elle permet d'expliquer la possibilité de trouver une teneur en eau libérée à haute température supérieure à la quantité théorique de l'halloysite.

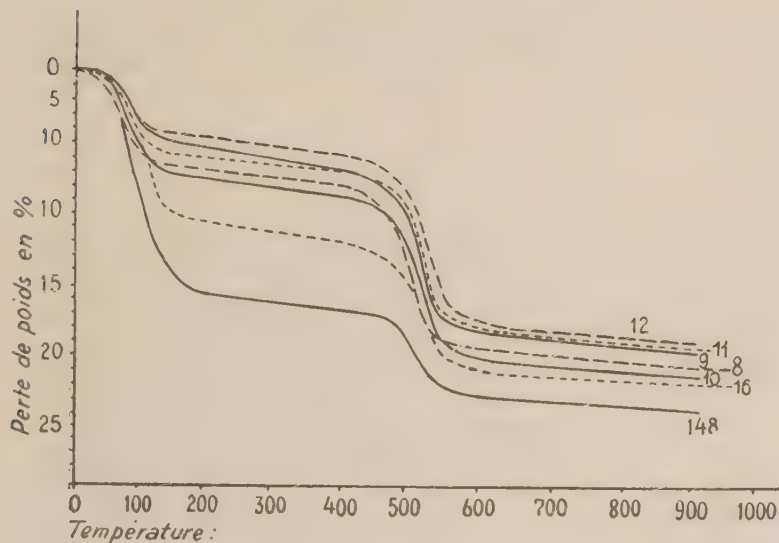


Fig. 7. — Déshydratation de l'halloysite.

Les argiles « smectiques ».

Les argiles dites « smectiques » sont constituées en grande partie par de l'halloysite. Elles contiennent en outre le plus souvent, à côté de la kaolinite, de la muscovite β. On remarque en effet qu'après élimination du quartz, la roche argileuse ne contient pas la teneur théorique en eau de constitution de

l'halloysite. Ce fait et la présence à l'analyse chimique d'alcalis et souvent de magnésie caractérisent comme dans le cas des kaolins la muscovite β. L'argile de Condé (n° 16) près Houdan est une argile type du genre « smectite ».

Les collyrites par contre correspondent en général directement à nos halloysites.

À côté de ces variétés on peut signaler l'échantillon du Buisson (n° 148) qui contient, outre de l'halloysite, des hydroxydes, ce qui le rapproche des allophanes.

Les dénominations anciennes de séverite, collyrite, argile smectique, ne sont plus utiles, étant donné qu'elles visent des minéraux identifiés tels que l'halloysite dont elles ne représentent que des échantillons plus ou moins purs.

II. — Étude de l'eau libérée à basse température.

D'après Hendricks et G. Brindley les feuillets kaoliniques de l'halloysite sont ouverts et retiennent entre eux une couche d'eau organisée. Les liaisons entre ces molécules d'eau et les feuillets sont très faibles, ce qui explique la grande instabilité de l'halloysite et son passage à la métahalloysite sous l'influence de tout phénomène abaissant l'humidité relative de l'air.

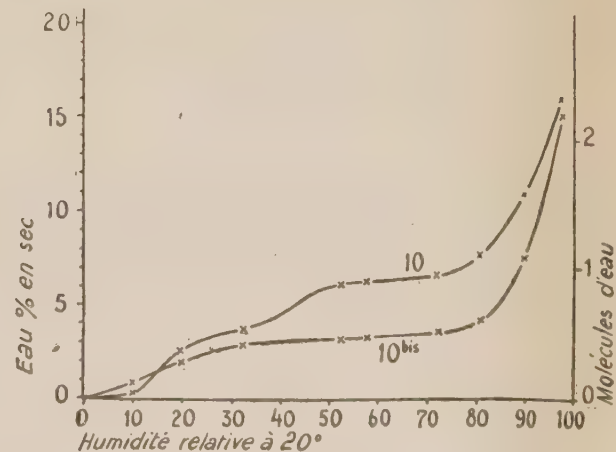


Fig. 8. — Eau retenue en atmosphère d'humidité contrôlée.

Halloysite.
Halloysite du Djebel Debar naturelle : n° 10.
Halloysite après séchage 8 j à 170° : n° 10 bis.

Le tableau n° 2 sur la déshydratation des halloysites montre que la plupart des échantillons ne contiennent pas la quantité théorique d'eau d'interposition fixée à 4 molécules d'eau. On constate au contraire que les quantités trouvées sont toutes voisines de la moitié : 2 molécules. Il semble que, dans les conditions normales de température et d'humidité, la quantité d'eau zéolithique retenue par l'halloysite se stabilise autour de 2 molécules :



Les échantillons étudiés avaient tous été conservés plusieurs années au laboratoire et s'étaient mis en équilibre avec l'air ambiant qui est relativement stable.

Nous avons vérifié, dans des atmosphères d'humidité connue, ces premières constatations. La quantité d'eau retenue par l'halloysite dépend de l'humidité de l'air avec lequel elle est en contact. Pour des atmosphères de 50 à 75 % d'humidité relative, à 20°, l'eau retenue est d'environ 2 molécules. Ces humidités correspondent aux conditions atmosphériques. Il est intéressant de noter, sur la courbe (1) de la figure 10, l'amorce d'un palier pour une molécule d'eau correspondant à celui présenté par la métahalloysite sur la courbe (2). Ce palier s'observe aussi sur l'halloysite de Saint-Severs.

Il est de tradition de considérer la déshydratation de l'eau zéolithique de l'halloysite comme irréversible. Nous avons voulu vérifier ce fait. Nous avons préparé de la métahalloysite par chauffage d'halloysite durant 3 semaines à 180-200°. Nous avons remis cette métahalloysite dans l'eau et nous l'avons laissé sécher à l'air libre avant de l'étudier. Comme l'indique la courbe n° 2, la déshydratation est partiellement réversible. Entre 25 et 75 % d'humidité relative, à 20°, la teneur en eau retenue est voisine de 1 molécule. On retrouve le début de palier visible sur la courbe relative à l'halloysite.

Ainsi donc cette étude nous permet de contester l'affirmation désignant la déshydratation de l'eau zéolithique de l'halloysite comme irréversible. De plus nous pensons pouvoir, modifier les formules classiques admises pour représenter l'halloysite.

A la formule $\text{Al}^4\text{Si}^4\text{O}^{10} (\text{OH})^8 + 4 \text{H}_2\text{O}$ admise pour l'halloysite on devrait substituer :



De même, à la formule de la métahalloysite qui est assimilée à celle de la kaolinite on devrait ajouter celle d'une halloysite présentant un stade d'hydratation intermédiaire



Ces formules traduiront une réalité de fait, étant bien entendu que l'eau zéolithique étant fonction de l'humidité relative de l'air, ces formules sont valables (de même que celles d'ailleurs auraient dû l'être) pour les conditions normales de température, soit 20° environ, et d'humidité relative, soit 50 % environ.

III. — Étude thermique différentielle.

L'analyse thermique confirme les résultats obtenus précédemment par la déshydratation. Elle confirme l'existence bien connue d'un crochet exothermique vers 970° pour une

montée en température de 700°/h. L'analogie entre les courbes d'analyse thermique de l'halloysite et de la kaolinite a déjà été relevée. Cependant on remarque sur les courbes relatives à l'halloysite, outre un crochet important correspondant au départ de l'eau zéolithique, un léger décalage général vers les basses températures du crochet endothermique relatif au départ de l'eau de constitution. Ce crochet s'étale entre 500 et 650° et présente son amplitude maximum pour 570° environ au lieu de 610° pour la kaolinite. Le crochet exothermique se situe dans les deux cas vers 980°.

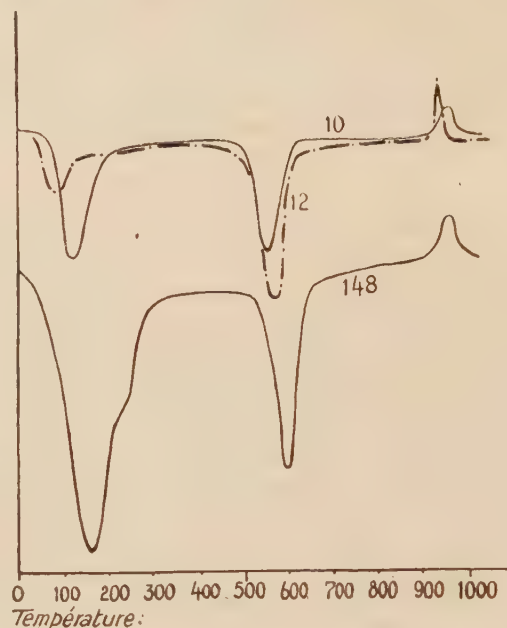


Fig. 9. — Analyse thermique différentielle.

Halloysite du Djebel-Debar : n° 10.
Halloysite de Saint-Severs : n° 12.
« Halloysite » du Buisson : n° 148.

IV. — Étude dilatométrique.

Les courbes de dilatation-retrait des halloysites sont très caractéristiques. On ne remarque pas, comme on aurait pu le penser, de retrait important lors de l'élimination de l'eau zéolithique. Alors que les rayons X indiquent une variation d'épaisseur du feuillet de 10,5 Å à 7,3 Å et qu'un phénomène analogue dans le cas de la montmorillonite est accompagné d'un retrait très important. Cette différence capitale ne peut trouver son interprétation que dans la structure microcristalline des deux minéraux. L'halloysite est constituée de fines aiguilles de quelques milliers d'angströms de long et de quelques centaines d'angströms seulement de base, alors que la montmorillonite est constituée d'agrégats plats de 100 à 200 Å. Dans ces conditions le bâtonnet dilatométrique, s'il présente un caractère assez homogène dans les deux cas, pourra être assimilé à un gros agrégat dans le cas de la montmorillonite et présenter des propriétés analogues à l'agrégat primaire. Il n'en est plus de même dans le cas de l'halloysite où, constitué d'aiguilles enchevêtrées, il constitue un « feutrage » qui n'aura pas forcément les mêmes propriétés qu'une aiguille.

Cette interprétation trouve une vérification dans le fait que les courbes de dilatation-retrait du minéral broyé, dont la

micro-structure fibreuse se trouve de ce fait en partie détruite, manifestent un retrait assez important à basse température.

Le départ de l'eau de constitution est accompagné d'un retrait important, de 2 % environ, qui commence vers 450° et se poursuit après l'élimination de toute l'eau de constitution jusque vers 900°, où il atteint 3,5 %. Il s'accélère ensuite, par suite d'un début de frittage vraisemblablement.

Les courbes de dilatation-retrait des halloysites et des kaolinites sont identiques ; tout au plus peut-on relever, comme pour les autres propriétés, un léger décalage vers les basses températures des courbes relatives à l'halloysite par rapport à celles des kaolinites. La forme générale des courbes est identique.

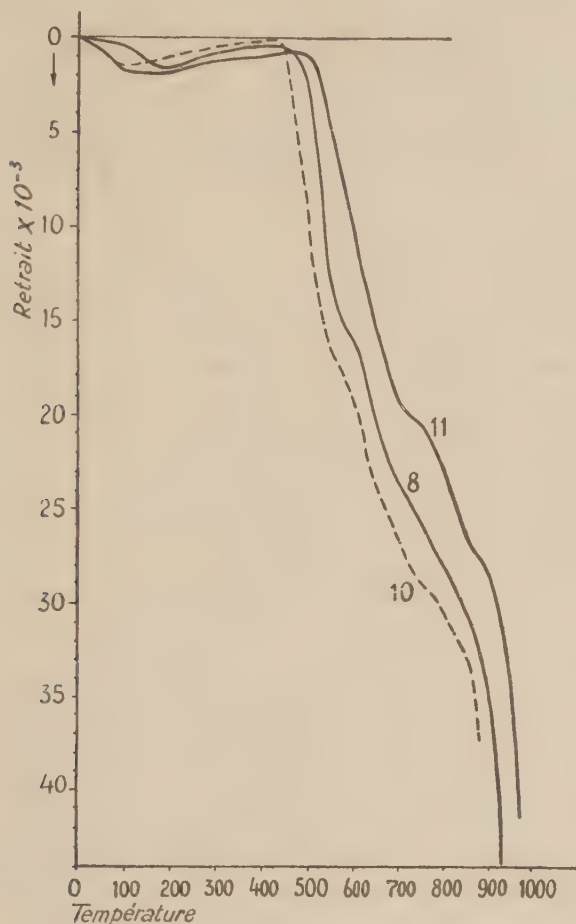


Fig. 10. — Dilatation. Retrait de l'halloysite.

Halloysite du Djebel-Debar : n° 10.
Halloysite de Perse : n° 8.
Halloysite des Eyzies : n° 11.

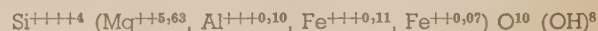
LES ANTIGORITES MAGNÉSIENNES

Les antigorites constituent les minéraux des serpentines. Elles se présentent alors sous forme de masses rocheuses vert foncé à vert olive (nos 18, 19, 24, 25, 26). On peut observer sur certains échantillons un faciès fibreux marqué, sans qu'il y ait possibilité de séparer les fibres (échantillon n° 18 par exemple). D'autres échantillons présentent, en couches alternées, de la serpentine massive et des lits de chrysotile (nos 19

et 21 par exemple). Enfin certains échantillons affectent uniquement la forme fibreuse : ce sont les chrysotiles constitués de paquets de fibres parallèles accolées les unes aux autres (nos 20, 21, 22, 27). Le chrysotile est parfois associé à de la brucite (échantillons de la province de Québec). L'échantillon n° 28 présente un faciès spécial analogue à celui de la pilolite. Il est constitué de fibres très fines non soyeuses, ramassées en paquets élastiques, analogues à du coton hydrophile tassé. Un autre échantillon de faciès très spécial (n° 23) se présente sous forme de masse blanche analogue à de la stéatite, très dure, difficile à casser, avec, dans certaines parties, un réseau de fibres. Laissées séjourner dans des solutions acides (ClH par exemple), les antigorites blanchissent progressivement avec passage du fer en solution. Nous étudierons plus loin les phénomènes accompagnant ces altérations.

L'antigorite est formée de feuillets $Mg^cSi^2O^5(OH)^8$ dissymétriques. Sa structure est analogue à celle de la kaolinite dont elle constitue l'équivalent magnésien.

La plupart des antigorites ont une composition chimique assez complexe. Outre le magnésium on rencontre très souvent les ions Fe^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} . Voici par exemple la composition de la serpentine massive de Savoie (n° 24) :



De plus la cristallisation est souvent peu développée (diagrammes X réduits aux raies principales). Nous avons donc été amenés à étudier un certain nombre d'échantillons très différents par leur faciès et leur composition pour éliminer les cas fortuits et dégager les caractères du groupe.

I. — Étude de l'eau de constitution.

Le tableau n° 3 résumant les déshydratations des échantillons que nous avons étudiés montre l'existence de différences pouvant être importantes d'un échantillon à l'autre.

La zone des déshydratations s'étale sur 100°. On remarque que les échantillons se déshydratent aux plus hautes tempé-

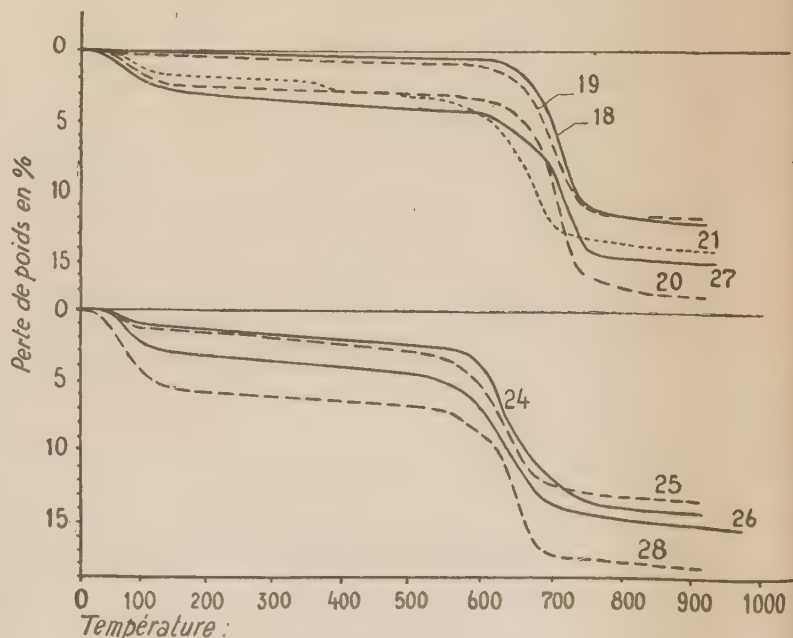


Fig. 11. — Déshydratation thermique des antigorites.

ratures contiennent peu ou pas d'eau d'adsorption se dégageant au-dessous de 200°. Les échantillons se décomposant aux températures inférieures, au contraire, contiennent des quantités notables d'eau d'adsorption. Il semblait donc y avoir une corrélation entre la chute de température et l'eau ainsi retenue. Aussi avons-nous pensé que la chute de température pouvait provenir d'une altération du minéral qui diminuait sa stabilité. Nous avons adopté dans cette étude, comme types d'antigorites, la serpentine de Rapallo (échantillon n° 18) et la serpentine des Pyrénées (échantillon n° 25) et nous leur avons fait subir des altérations ménagées.

II. — Étude des altérations.

Le tableau n° 4 montre les variations que produisent les broyages en solutions diverses. Dans tous les cas les températures de la zone de déshydratation sont abaissées. Si l'on pousse le broyage, la zone de décomposition n'est plus diminuée. On aboutit à une destruction du minéral. Il ne reste aucune trace du crochet caractéristique de l'eau de consti-

tution. Toute l'eau s'élimine à basse température suivant un isotherme d'adsorption. On vérifie sur le tableau que le broyage a déjà réduit une certaine partie du minéral à l'état plus ou moins amorphe. La teneur en eau de constitution est plus faible que dans l'échantillon naturel pendant que la quantité d'eau d'adsorption est nettement supérieure.

L'abaissement de la zone de déshydratation est supérieure pour la serpentine de Rapallo (35 à 45°) à ce qu'elle est pour la serpentine des Pyrénées (10 à 20°). Il apparaît donc que l'altération mécanique du réseau diminue les températures de déshydratation mais n'est pas suffisante pour expliquer l'étalement sur 100° des zones de déshydratation des serpentines. En effet, les altérations n'ont pu ramener un des échantillons les plus stables, n° 18, à se déshydrater à des températures équivalentes à celles des échantillons les moins stables. De même le maintien en température, par exemple $543^{\circ} \pm 4^{\circ}$ durant plusieurs semaines, de l'échantillon n° 18 n'a permis de lui enlever aucune trace d'eau de constitution, alors qu'à cette température l'échantillon n° 25 se déshydrate très bien. Il existe donc une autre cause aux variations des températures de déshydratation.

TABLEAU III

DÉSHYDRATATION DES ANTIGORITES MAGNÉSIENNES

Échantillons	N°s	Eau de basse température					Eau de constitution				
		θ ¹	θ ²	θ ³	θ ⁴	Eau % cuit	θ ¹	θ ²	θ ³	θ ⁴	Eau % cuit
Serpentine de Rapallo près de Gênes (Italie).....	18	—	—	—	—	—	610	665	750	785	13,58
Serpentine compacte de la province de Québec (Canada)	19	—	—	—	—	—	570	660	750	765	13,52
Chrysotile de Rhodésie (Afrique du Sud).....	20	—	45	135	180	3,90	570	665	735	840	15,00
Chrysotile de la province de Québec (associé au n° 19).....	21 (*)	—	37	60	—	1,25	580	660	710	720	7,75
Chrysotile de la province de Québec	22 (*)	—	15	125	—	2,80	525	610	715	850	12,90
« Stéatite » du Mont Rose.....	23	—	—	—	—	—	565	625	710	840	14,95
Serpentine de Savoie.....	24	—	15	—	—	2,20	555	610	715	775	14,00
Serpentine des Pyrénées.....	25	—	45	96	115	2,95	525	580	685	800	11,75
Serpentine massive.....	26	35	50	105	165	5,00	480	585	675	705	11,75
Chrysotile de Russie.....	27	—	40	120	150	2,10	—	600	690	—	3,75
		—	—	—	—	—	—	690	740	820	10,50
« Asbeste » (n° 1120 FAC).....	28	20	30	105	230	8,05	540	565	630	—	3,40
		—	—	—	—	—	—	630	695	800	10,50
Williamsite de Lampersdorf (Saxe).....	29	—	—	—	—	—	495	520	645	—	9,17
		—	—	—	—	—	—	645	700	775	7,76
	21	365	385	435	—	3,00	—	—	—	—	—
	22	342	360	415	—	0,90	—	—	—	—	—

(*) Départ d'eau due à la brucite.

TABLEAU IV

DÉSHYDRATATION DES ANTIGORITES — ÉTUDE DES ALTÉRATIONS

Échantillons	N°s	Eau de basse température					Eau de constitution				
		θ ¹	θ ²	θ ³	θ ⁴	Eau % cuit	θ ¹	θ ²	θ ³	θ ⁴	Eau % cuit
Serpentine de Rapallo naturelle	18	—	—	—	—	—	610	665	750	785	13,58
— — broyée 40 h à l'eau	30	—	20	120	260	7,75	570	630	715	785	10,35
— — broyée 40 h SO ⁴ H ² 1N.....	31	—	30	95	145	4,30	560	630	760	775	11,50
— — broyée 40 h KOH 1N.....	32	—	20	120	215	6,35	—	620	705	740	10,80
Serpentine des Pyrénées naturelle	25	—	45	90	115	2,95	525	580	685	800	11,75
— — broyée 40 h à l'eau	33	—	20	90	160	11,60	465	570	670	705	11,70
— — broyée 40 h SO ⁴ H ² 1N.....	34	—	30	90	180	15,50	435	560	650	850	8,25
— — broyée 40 h KOH 1N.....	35	—	25	95	175	11,70	495	570	670	760	12,75

III. — Étude structurale de la déshydratation.

Le groupe des antigorites n'est pas aussi bien défini du point de vue chimique que celui de la kaolinite. On y relève de fréquentes et nombreuses substitutions de Mg^{++} par Fe^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} .

Nous avons donc été amenés à considérer les variations de la zone de déshydratation en fonction des substitutions dans le réseau. On peut remarquer tout d'abord que, malgré les substitutions nombreuses, la symétrie des liens valenciels est toujours voisine de celle du type 3 Mg^{++} . L'examen de nombreuses analyses chimiques recalculées en formules structurales (provenant de l'étude de Mlle Caillère sur les serpentines) nous a assuré de ce point. On ne peut donc pas considérer les serpentines substituées comme ayant des réseaux intermédiaires entre celui de l'antigorite et celui de la kaolinite. Le feuillet octaédrique est toujours rempli et, s'il y a des ions trivalents, la neutralité électrique est rétablie par une substitution concomitante dans le feuillet tétraédrique du type Si^{++++} par Al^{+++} . Dans ces conditions les variations de stabilité ne peuvent être attribuées qu'à des différences d'enveloppement des cations dans la couche octaédrique et dans la couche tétraédrique. Les ions les mieux enveloppés conduisent aux stabilités les plus grandes. Des conditions géométriques de volume des ions et de leur déformabilité, que nous développerons dans la suite, permettent de montrer que la substitution dans le feuillet octaédrique de Mg^{++} par Fe^{++} n'affecte pas la stabilité, celle de Mg^{++} par Fe^{+++} ou Al^{+++} la diminue. Dans le feuillet tétraédrique, la substitution de Si^{++++} par Al^{+++} , défavorable du point de vue symétrie des liens valenciels, est favorable en ce qui concerne l'enveloppement des ions. Dans ces conditions on entrevoit la complexité des variables conditionnant la stabilité. D'une façon qualitative on vérifie que les substitutions de Mg^{++} par Al^{+++} et Fe^{+++} diminueront la stabilité, ainsi qu'on le constate dans les serpentines substituées.

IV. — Étude thermique différentielle.

L'analyse thermique différentielle avait permis à Mlle Caillère de classer les antigorites en deux groupes suivant qu'après le crochet endothermique situé vers 650°, apparaissait ou non un crochet exothermique à 750°. Alors que les antigorites α présentent ce crochet exothermique, les antigorites β en sont dépourvues.

Nous avons essayé de déterminer la cause de ce crochet exothermique et de vérifier s'il n'y avait pas une relation entre l'existence de ce crochet et la présence de certains ions dans le réseau, ou la texture microcristalline des échantillons.

Bien que Mlle Caillère indique que les antigorites β et α se comportent de la même façon du point de vue de la déshydratation, on pouvait relever dans son travail des différences sur les températures de déshydratation dans le vide qui s'élevaient de 515 à 600°. L'examen de ces résultats montrait que les températures de déshydratation les plus élevées correspondaient aux antigorites β et les autres aux antigorites α .

Nos résultats personnels sur la déshydratation à température régulièrement croissante ont confirmé l'étalement des zones de déshydratation. Les essais d'analyse thermique nous ont montré les mêmes décalages de température et nous ont permis de préciser la distinction entre antigorite α

et antigorite β . Par exemple, l'antigorite de Rapallo qui se déshydrate à haute température appartient au groupe β . On ne relève à 750° qu'un crochet exothermique infime. La serpentine des Pyrénées, qui se déshydrate 80° plus bas, présente un crochet exothermique important et appartient de ce fait au groupe α .

Il semble donc y avoir corrélation entre la stabilité du réseau et l'apparition du crochet exothermique. Étant donné que le broyage perturbe la stabilité de la même façon que les dérangements du réseau résultant de substitutions, il nous a paru intéressant de vérifier son influence sur le crochet exothermique.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'influence très grande du broyage sur la recristallisation. Le crochet exothermique de l'antigorite α (n° 25) est très agrandi après le broyage. L'antigorite β (n° 18) ne présentant qu'un crochet infime donne, après broyage, un crochet exothermique très grand, plus grand que celui de l'antigorite α (n° 35). Il est très important de remarquer que par simple broyage nous avons transformé une antigorite β en antigorite α . Cette transformation est tout à fait générale. Les chrysotiles qui appartiennent au type β présentent tous après broyage un grand crochet exothermique, caractéristique du type α .

Il semble donc que l'apparition de ce crochet exothermique soit liée à la structure microcristalline du minéral. La température de recristallisation maximum se situe vers 750°. Les

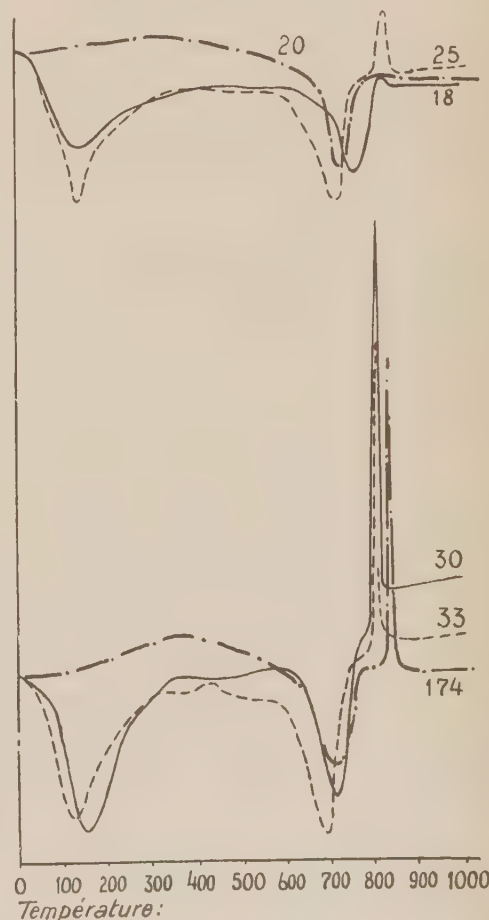


Fig. 12. — Analyse thermique différentielle des antigorites.

Antigorite de Rapallo naturelle : n° 18 (β).
 Antigorite des Pyrénées naturelle : n° 25 (α).
 Chrysotile de Rhodésie naturel : n° 20 (β).
 Antigorite de Rapallo broyée : n° 30 (α).
 Antigorite des Pyrénées broyée : n° 33 (α).
 Chrysotile de Rhodésie broyé : n° 174 (α).

antigorites α pour lesquelles le réseau est, soit perturbé d'une façon naturelle par des substitutions ou par une cristallisation peu développée, soit perturbé par une action mécanique (broyage), conduisent, après déshydratation, à des oxydes libres mal ou non organisés. A la température de 750° ceux-ci réagissent brusquement en formant de l'olivine et de l'enstatite. Les antigorites β pour lesquelles le réseau est bien organisé, laissent, au cours de la déshydratation, des oxydes libres mieux organisés suivant l'ancien réseau. La recristallisation est progressive et ne se manifeste plus brutalement, les éléments se trouvant déjà sous une forme structurale voisine de celle des composés auxquels ils vont donner naissance. Nous nous trouvons dans un cas analogue à celui du « métakaolin » qui n'est pas un minéral mais un mélange d'oxydes libres ayant conservé l'organisation du réseau qui leur a donné naissance.

Il était important de démontrer la filiation entre l'antigorite β et l'antigorite α dont elle ne représente qu'une variété altérée. Si nous avons eu à distinguer ces deux variétés, nous aurions appliqué la logique générale de ce travail qui attribue le terme α à la variété la plus stable. Ces conventions nous auraient amené à adopter des dénominations inverses de celles proposées par Mlle Caillère. Pour éviter toute confusion, nous avons conservé dans ce travail les dénominations acquises.

V. — Étude dilatométrique.

Les courbes de dilatation-retrait des antigorites magnésiennes sont très différentes suivant que l'on taille un barreau dans la roche ou que l'on façonne l'éprouvette d'essais à partir de la roche broyée.

Dans le premier cas la dilatation reste faible jusqu'à 650°. La longueur de l'échantillon est stable entre 650° et 750° pour les antigorites β . Un léger retrait se manifeste ensuite et s'accroît au delà de 900°. Le retrait, au contraire, se manifeste immédiatement après 650° et s'accroît après 800° pour les antigorites α . Ceci montre une survie de la texture primitive pour les antigorites β après la déshydratation.

Dans le cas des minéraux préalablement broyés, la courbe de dilatation-retrait est analogue à celle des kaolinites. Après un léger retrait à basse température, la longueur des échantillons se stabilise jusqu'au départ de l'eau de constitution. Le retrait devient alors si important que l'on ne peut plus le suivre malgré la petitesse de nos barreaux d'essais (13 mm). La température où se manifeste le retrait accompagnant le départ de l'eau de constitution est plus petite pour les échantillons broyés que pour les échantillons naturels et plus petite pour la variété α que pour la variété β .

La différence des courbes de dilatation-retrait des échantillons taillés met en évidence la différence de texture existant entre les types α et β . Alors que le départ d'eau de constitution ne s'accompagne pas de retrait pour la variété β , celui-ci est notable pour la variété α naturelle. Les courbes de dilatation-retrait établissent des différences entre les échantillons 18 et 25, respectivement antigorites β et α , bien que leurs faciès soient absolument identiques. Ces courbes confirment que la variété α naturelle n° 25 est intermédiaire entre les variétés α naturelle et α de synthèse. Celles-ci sont en effet les échantillons les plus caractéristiques du type α , plus caractéristiques encore que les échantillons α naturels qui leur ont donné naissance.

VI. — Étude aux Rayons X.

Nous avons essayé de vérifier s'il y avait une différence notable entre les réseaux des antigorites α et β . Mlle Caillère, dans son travail sur les serpentines, indique ne trouver aucune différence entre les diagrammes des deux variétés. Les diagrammes de l'échantillon de Rapallo (β) et des Pyrénées (α) sont donnés ci-après :

Antigorite de Rapallo		Antigorite des Pyrénées	
N° 18		N° 25	
7,20 Å	F	7,30 Å	F
4,60	M	4,55	halo
4,26	P	—	—
3,60	F	3,64	M
2,52	TF	2,52	P
2,45	P	2,485	P
2,135	halo	—	—
1,735	halo	—	—
1,750		—	—
1,555	M	—	—
1,537	M	1,535	halo
1,502	P	—	—

Ces listes montrent que si les raies principales demeurent, les intensités varient et toutes les raies petites disparaissent sur l'antigorite type α . Le fait que toutes les raies soient affaiblies sur le diagramme de l'antigorite α indique que la cris-

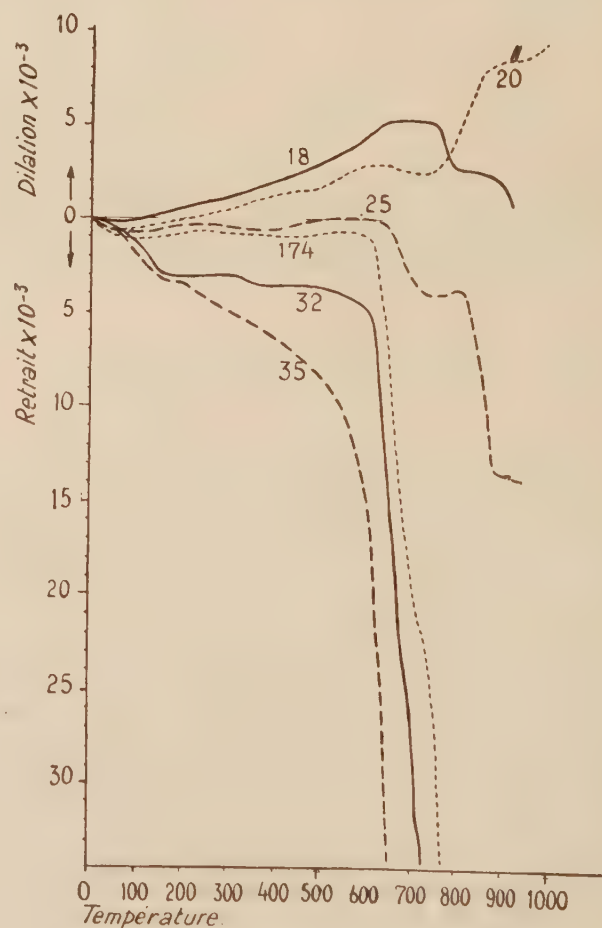


Fig. 13. — Dilatation. Retrait des antigorites.

Serpentine de Rapallo : n° 18 (β).
Serpentine broyée : n° 32 (α).
Serpentine des Pyrénées : n° 25 (α).
Serpentine broyée : n° 35 (α).
Chrysotile de Rhodésie : n° 20 (β).
Chrysotile broyé : n° 174 (α).

tallisation est moins régulière et moins développée que dans l'antigorite β . Il y a donc une légère différence entre les clichés des deux variétés. Les conclusions que l'on tire de cette différence sont les mêmes que celles qui résultent des autres essais et particulièrement des essais d'altération. L'antigorite α se présente comme une antigorite β moins bien cris-

tallisée et d'une façon moins régulière. On retrouve, par les clichés X, que l'existence d'un dérangement du réseau a les mêmes influences que la fragmentation du réseau. Les variations de texture sont du même ordre, il est logique qu'elles aboutissent au même effet, par exemple la recristallisation de l'ensemble concrétisée par le crochet exothermique.

GROUPE II

Ce groupe comprend les minéraux à feuillet symétrique de 10 Å environ d'épaisseur dont la couche octaédrique n'est pas substituée.

Le feuillet est constitué de deux feuillets simples Si_2O_5 reliés par une couche octaédrique de cations. Comme dans le groupe I on peut envisager deux arrangements possibles pour cette couche octaédrique.

a) 2 ions trivalents conduisent à un arrangement lacunaire (un emplacement sur trois reste inoccupé) où les liens valenciels ne sont pas tous équivalents.

b) 3 ions bivalents forment une couche compacte où tous les liens valenciels sont équivalents.

Au premier type de symétrie appartient la pyrophyllite de 9,5 Å d'épaisseur. La montmorillonite de même structure est caractérisée par la possibilité de rétention de molécules d'eau entre les feuillets. Le feuillet peut atteindre alors 12, 15, 18 Å. A ces deux minéraux alumineux, on peut ajouter la nontronite qui correspond à une montmorillonite ferrique.

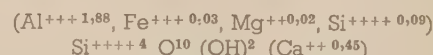
Au second type de symétrie on trouve le talc. Jusqu'à présent, aucun autre type de minéral se rattachant à ce groupe n'a été reconnu.

Les structures types de ces minéraux peuvent être schématisées ainsi :

O^6	O^6
Si^4	Si^4
$\text{O}^4 + (\text{OH})^2$	$\text{O}^4 + (\text{OH})^2$
Al^4	Mg^6
$\text{O}^4 + (\text{OH})^2$	$\text{O}^4 + (\text{OH})^2$
Si^4	Si^4
O^6	O^6
Pyrophyllite	Talc

LA PYROPHYLLITE

La pyrophyllite est un minéral relativement rare qui cristallise en cristaux bacillaires jaune paille ou plus rarement bleu pâle, que l'on trouve le plus souvent accolés en masses globulaires radiées. La pyrophyllite est tendre et possède un éclat nacré comme le talc. Calcinée, elle s'exfolie et devient très blanche. Sa composition chimique est bien définie, beaucoup mieux que celle de la montmorillonite qui est son homologue exfolié. Voici, par exemple, la composition structurale de la pyrophyllite de Westana (Suède) n° 36 :



1° Étude de l'eau de constitution.

Le départ d'eau de constitution se fait en une seule fois dans une zone de température voisine de :

640, 690 - 780, 850°

Cette zone de températures est supérieure à celle de la montmorillonite qui possède une structure analogue. L'étude des altérations est alors intéressante pour vérifier s'il est possible de transformer la pyrophyllite en un minéral voisin de la montmorillonite.

2° Étude des altérations.

La pyrophyllite est un minéral fragile qui subit des altérations profondes après des broyages peu intenses.

TABLEAU V

DÉSHYDRATATION DE LA PYROPHYLLITE

Échantillons	Nos	Eau de basse température					Pyrophyllite β					Pyrophyllite α				
						Eau % cuit					Eau % cuit					Eau % cuit
		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	
Pyrophyllite de Westana (Suède).....	36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	590	655	775	825	5,90
Pyrophyllite sur amphotigénite	37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	630	675	775	810	5,70
Pyrophyllite d'Orange (U. S. A.)	38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	650	710	825	865	5,60
Pyrophyllite du Valais (Suisse)	39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	665	690	755	785	5,26
Pyrophyllite de Westana broyée 12 h eau	40	20	—	—	400	1,2	475	520	650	745	5,40	—	—	—	—	—
Pyrophyllite de Westana broyée 30 h HCl 1N	149	—	20	140	—	4,90	—	455	610	675	6,44	—	—	—	—	—
Pyrophyllite de Westana broyée 30 h KOH 1N	150	10	20	70	—	3,80	410	510	720	810	10,50	—	—	—	—	—

Après 12 h de broyage à l'eau pure, la pyrophyllite de Westaia voit sa zone de déshydratation notablement abaissée : 520-650°, et ramenée à celle des montmorillonites altérées. Ceci nous confirme que des minéraux de structure semblable présentent le même minimum de stabilité.

Il paraît indispensable, comme pour les autres minéraux, de distinguer deux variétés.

La pyrophyllite α qui est la pyrophyllite ordinaire la plus stable et la pyrophyllite β , la variété altérée la moins stable qui se déshydrate environ 120° avant l'autre.

Le broyage de la pyrophyllite en solution chlorydrique normale diminue de même la stabilité. Mais le début de la déshydratation est ramené à 455° et la quantité d'eau de constitution est légèrement augmentée, 6,44 % au lieu de 5,90 %, bien que l'on enregistre un départ d'eau à basse température. Ceci est l'indice d'une transformation plus profonde, d'ordre chimique, conduisant vraisemblablement à un minéral différent plus hydraté.

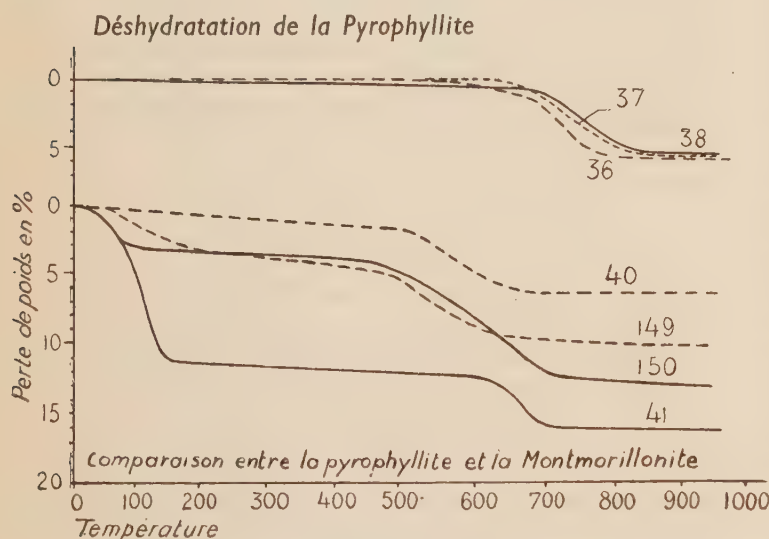


Fig. 14.

L'action de la potasse 1 N est, comme nous le vérifierons plusieurs fois dans la suite, un agent puissant de transformation et d'altération d'ordre chimique. La zone de déshydratation de la pyrophyllite est ramenée à 510-720°. On remarque vers 580° un point d'inflexion. L'eau éliminée au cours de ce départ atteint 10,50 %. Il ne fait alors aucun doute qu'un minéral nouveau résultant d'une transformation du réseau pyrophyllique s'est formé.

De par la zone de déshydratation, nous sommes amenés directement à attribuer ce départ d'eau à la kaolinite. La zone de déshydratation de ce minéral correspond à celle enregistrée. Les dernières portions d'eau de constitution de la kaolinite sont fortement retenues et ne s'éliminent que progressivement. Cette propriété est très caractéristique de la kaolinite et de l'hallowysite à haute température. On vérifie de même que l'élimination des dernières portions d'eau de constitution de l'échantillon altéré n° 150 est reportée à 810°. De même la quantité d'eau éliminée, 10,50 %, ne peut provenir que d'un reste du réseau pyrophyllite et d'un minéral plus hydraté analogue à la kaolinite.

L'interprétation structurale d'une telle transformation est immédiate. En effet, l'élimination par attaque chimique d'une couche tétraédrique du réseau pyrophyllite donne le feuillet kaolinique. La couche $O^4(OH)^2$ devenue superficielle peut

s'hydrater facilement et donner une couche $(OH)^6$, ce qui explique l'augmentation importante de la teneur en eau de constitution.

Cette interprétation nous paraît bien rendre compte des phénomènes observés. Celle-ci est d'ailleurs vérifiée par le fait que le talc conduit dans les mêmes conditions à deux minéraux correspondant respectivement aux antigorites α et β et que dans les micas, la lépidolite donne un minéral inconnu analogue à une antigorite substituée.

Nous avons d'ailleurs découvert ces transformations antérieurement à celle de la pyrophyllite et nous en avons déduit que, si notre hypothèse était exacte, la pyrophyllite devait conduire à un minéral analogue à la kaolinite. C'est bien ce que nous venons de vérifier.

3° Étude thermique différentielle.

La pyrophyllite α est caractérisée par un crochet endothermique s'étalant de 700° à 850° et présentant un maximum vers 780°.

La pyrophyllite β présente un petit crochet endothermique à basse température dû au départ de l'eau d'adsorption et un crochet endothermique caractéristique de l'eau de constitution entre 500° et 700° avec maximum vers 600°. Les deux crochets des variétés α et β sont suffisamment éloignés pour être visibles sur la même courbe. On remarque ainsi sur l'échantillon n° 150, un léger crochet à 780° dû à une petite quantité de pyrophyllite α non transformée. Bien que je n'ai pas personnellement trouvé de minéraux naturels présentant les deux crochets, je pense que l'on peut rapporter à ce groupe les pyrophyllites étudiées par certains auteurs qui donnent deux crochets à l'analyse thermique. Ce point resté obscur peut s'interpréter facilement, ces échantillons devant contenir les variétés α et β . Nous confirmons ainsi la nécessité de préciser nos connaissances sur la classification et de préciser pour chaque espèce le nombre de variétés et leurs caractéristiques propres.

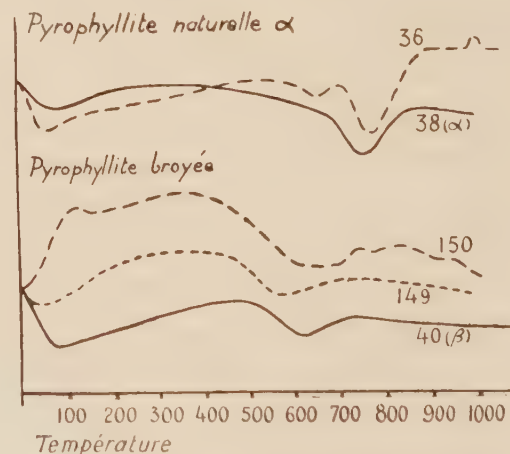


Fig. 15. — Analyse thermique différentielle.

L'analyse thermique de l'échantillon n° 150 n'apporte aucun élément important pour l'étude de la transformation pyrophyllite-minéral analogue à la kaolinite. Cependant l'échantillon très caractéristique, bien cristallisé de Westaia n° 36 présente un petit crochet endothermique vers 650° et un petit crochet exothermique à 1 000° qui indique déjà la présence d'une petite quantité de kaolinite qui provient vraisemblablement d'une transformation de la pyrophyllite.

4° Étude dilatométrique.

La courbe de dilatation retrait de la pyrophyllite cristallisée (éprouvette taillée dans la roche) est analogue à celle de la muscovite et du talc. Elle est caractérisée par une dilatation régulière entre 0° et 650° de 0,8 % environ. Au delà, se manifeste une brusque dilatation très importante qui atteint plus de 4 % de la longueur de l'échantillon (n° 38) entre 675° et 850°. Cette anomalie est suivie d'un léger retrait qui se poursuit au delà de 1 000° et où l'on peut penser qu'il s'accroît avec le frittage. Cette brusque dilatation enregistrée correspond au phénomène de foisonnement des cristaux à la chaleur qui sert longtemps à caractériser la pyrophyllite et à lui donner son nom. Ce foisonnement correspond au départ de l'eau de constitution. Une telle dilatation brusque se retrouve avec la muscovite pour une température un peu plus élevée : $\theta > 725^\circ$, où elle accompagne aussi la déshydratation de l'eau de constitution. Ce phénomène existe aussi avec le talc, mais il est beaucoup moins marqué.

La courbe de dilatation-retrait de la pyrophyllite altérée β n° 40 est très différente de celle de la pyrophyllite α . Après un très léger retrait correspondant au départ de l'eau de basse température, la dilatation reste pratiquement nulle jusqu'à 950°. Au delà de 1 000° le retrait dû au frittage devient très important. On relève, comme pour la pyrophyllite α , une petite anomalie vers 400° liée au début du gonflement de la variété α et une autre vers 700° correspondant à l'exfoliation

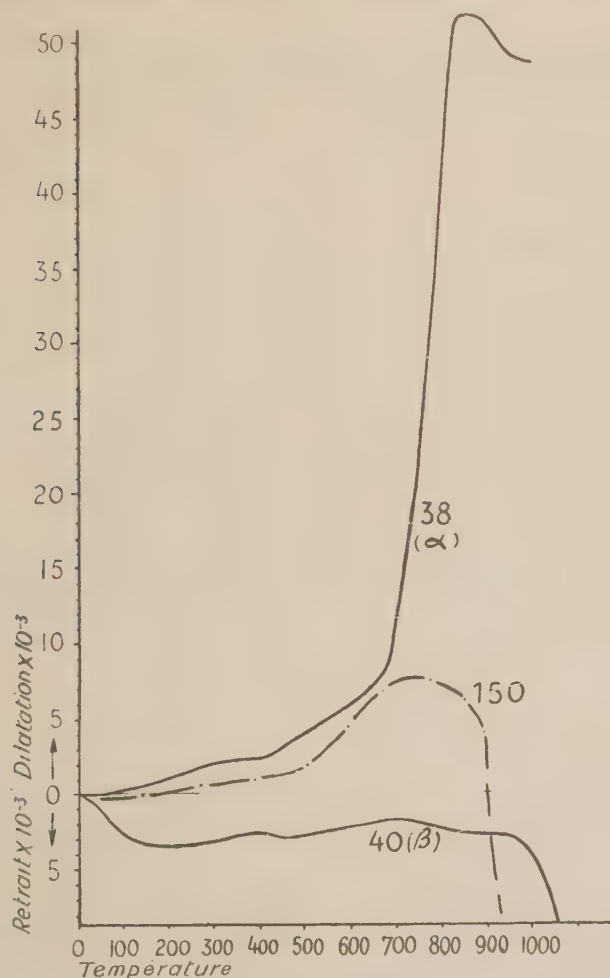


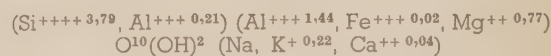
Fig. 16. — Dilatation-retrait de la pyrophyllite.

Pyrophyllite α d'Orange : n° 38.
Pyrophyllite β de Westana : n° 40.

des cristaux de la variété α . Ces deux anomalies sont liées vraisemblablement à la présence d'une petite quantité de pyrophyllite α non transformée. La courbe de dilatation de l'échantillon altéré en milieu alcalin se rapproche de celle des kaolinites par un retrait important à plus basse température (850°-900°) que celui (1 000°-1 050°) de la pyrophyllite β .

LA MONTMORILLONITE

Les montmorillonites se présentent en masses compactes blanches, jaunâtres ou rosâtres, d'aspect corné et à lustre graisseux. Leur composition chimique n'est pas aussi bien définie que celle des pyrophyllites et encore moins que celle des kaolinites. On relève de fréquentes substitutions de Al^{+++} par Mg^{++} , Fe^{+++} , etc... Voici par exemple la composition structurale de la montmorillonite de Grèce (n° 44).



1° Étude de l'eau de constitution.

L'eau située entre les feuillets de la montmorillonite s'élimine en moyenne entre 60° et 160°, pendant que l'eau de constitution s'élimine entre 600° et 700°. Comme pour les autres minéraux, on observe un léger flottement de la zone de déshydratation qui s'explique bien étant donné les nombreuses substitutions partielles reconnues dans le réseau des montmorillonites.

Pour tous les échantillons, la quantité d'eau de constitution est inférieure à la teneur théorique. Étant donné la finesse très grande des particules ($d \approx 200 \text{ \AA}$), il est possible que des hydroxyles du réseau soient éliminées avant la température de décomposition. En effet, les hydroxyles situées sur les bords du réseau ont des liens valencielles dissymétriques. La force de liaison qui les relie aux autres atomes est inférieure à celle qui relie les hydroxyles situés dans le réseau et entourés de toute part.

2° Étude des altérations.

L'examen de plusieurs échantillons, présentant deux crochets distincts, l'un entre 465° et 520° et l'autre entre 600° et 680°, nous a amenés à approfondir l'étude des possibilités d'altération de la montmorillonite. Le second crochet correspond à celui de la montmorillonite et la somme des quantités d'eau éliminées au cours de ces deux départs est voisine de 6 % sur produit cuit. Il était important, dans ces conditions, de savoir si ces deux crochets appartenaient à la montmorillonite. Nous avons, à cet effet, broyé 30 h de la montmorillonite du Wyoming n° 41 et de la montmorillonite de Grèce n° 44 à l'eau pure, en solutions KOH 1 N et HCL 1 N. Ces expériences nous ont montré que la zone de déshydratation est assez peu affectée par ces traitements. Il semble, en effet, difficile de diminuer la grosseur des cristallites de montmorillonite qui est voisine de 200 Å. La zone de température observée correspond à la zone trouvée pour la pyrophyllite que nous avons dénommée β alors que le minéral en gros cristaux α se déshydrate à une température nettement supérieure à celle de la montmorillonite. Ceci nous confirme que

les diminutions de température des zones de déshydratation des minéraux après broyage proviennent surtout de la destruction en microcristallites. Il peut se produire ensuite une altération chimique du réseau rendue facile par la taille des microscristaux. Ainsi le broyage en solution KOH 1 N de l'une ou l'autre des montmorillonites diminue sensiblement la zone de déshydratation. Il doit y avoir fixation entre les feuillets

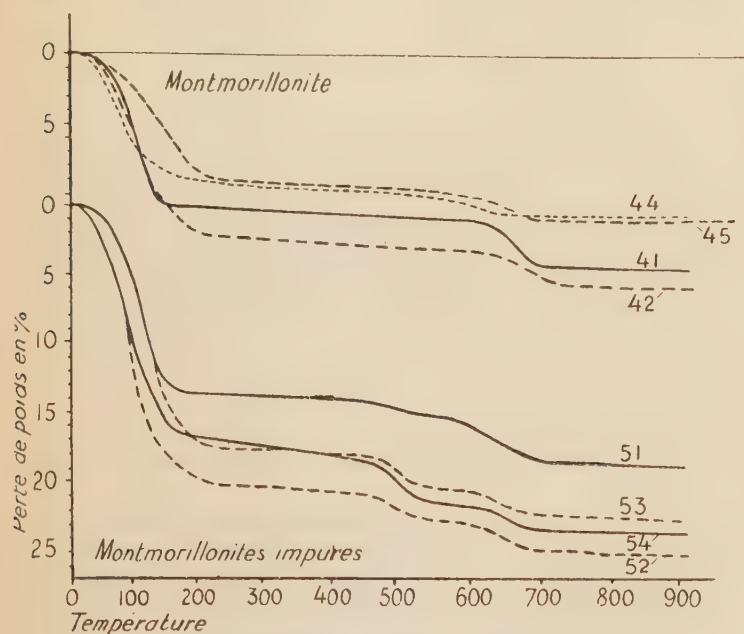


Fig. 17. — Déshydratation thermique des Montmorillonites.

d'ions K^+ qui réagissent à haute température ou formation d'un minéral analogue à la muscovite β comme c'est vraisemblablement le cas pour la montmorillonite de Grèce dont la couche tétraédrique est partiellement substituée et la zone de déshydratation inférieure à celle des autres montmorillonites.

On peut cependant conclure de ces expériences que le crochet bien défini situé 460° et 520° , relevé sur certains échantillons naturels n'appartient pas à la montmorillonite. Cette zone de température correspond par contre à la zone de déshydratation de la muscovite β et de la kaolinite.

L'existence d'un mélange de muscovite β et de montmorillonite explique que la teneur totale en eau de constitution reste voisine de 5 %. Elle permet d'interpréter la présence en quantité notable d'alcalis. Dans certains échantillons, par contre, on peut penser que l'on se trouve devant un mélange de kaolinite et de montmorillonite. Ce serait le cas de la stéargilite de Poitiers qui contient 7,13 % d'eau de constitution et peu d'alcalis. Les teneurs respectives en eau de constitution conduisent à lui attribuer la composition suivante qui est en accord avec la composition chimique centésimale :

Environ 30 % de kaolinite ;
70 % de montmorillonite.

3° Étude de l'eau libérée à basse température.

L'eau retenue par les montmorillonites est de deux sortes : l'eau d'adsorption fixée à la surface des particules et l'eau zéolitique qui s'insère entre les feuillets élémentaires.

TABLEAU VI

DÉSHYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE

Échantillons	Nos	Eau de basse température						Eau de constitution					
		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit	
Montmorillonite du Wyoming (U. S. A.)	41	40	70	140	155	14,40		585	630	690	705	4,88	
Montmorillonite de Santa-Rossa (Mexique)	42	30	60	165	210	16,86		570	640	720	730	3,85	
Montmorillonite de Santa-Rossa (Mexique)	43	30	35	155	220	16,86		560	625	720	750	3,85	
Montmorillonite de Grèce	44	40	50	135	195	13,00		500	580	685	—	2,41	
Montmorillonite d'Alcaraz (Espagne)	45	45	75	220	250	10,80		480	600	680	685	3,90	
Montmorillonite du Wyoming broyée 30 h à l'eau	46	—	35	105	165	20,00		—	630	795	845	4,00	
— — broyée 30 h KOH 1 N	47	15	27	120	220	13,33		495	555	650	715	6,00	
Montmorillonite de Grèce broyée 30 h à l'eau	48	35	50	150	215	13,60		—	440	660	685	2,67	
— — broyée 30 h KOH 1 N	49	30	45	100	220	9,53		500	570	680	—	4,88	
— — broyée 30 h HCl 1 N	50	30	45	135	195	16,07		415	540	665	—	3,21	

TABLEAU VII

DÉSHYDRATATION DE MONTMORILLONITES IMPURES

Échantillons	N ^o s	Eau de basse température										Montmorillonite					Eau de constitution Total
		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit	
Montmorillonite. « théorique »	—	—	50	150	—	variab	—	—	—	—	—	570	630	700	710	5,26	5,26
« Montmorillonite » du Maroc.	51	35	65	145	160	17,37	—	420	580	—	2,25	—	580	685	705	4,50	6,75
« Allophane ».	52	35	50	95	140	29,14	440	465	505	570	3,18	570	620	680	700	2,70	5,88
« Montmorillonite » de Cadouin (Dordogne)	53	40	70	170	230	23,37	435	465	525	540	3,00	540	630	705	—	3,24	6,24
Stéargilite de Poitiers	54	30	45	145	185	23,11	450	470	520	550	4,41	550	600	680	700	2,72	7,13
Muscovite β . « théorique »	—	—	20	110	—	variab	415	450	550	600	4,75	—	—	—	—	—	4,75
Kaolinite. « théorique »	—	—	—	—	—	—	430	490	570	730	16,27	—	—	—	—	—	16,27

Nous avons voulu vérifier si l'on pouvait distinguer, sur les courbes donnant la quantité d'eau fixée en fonction de l'humidité relative de l'air, des anomalies permettant de distinguer les deux variétés ou des discontinuités correspondant à des couches moléculaires d'eau zéolitique retenue.

Comme nous l'avons déjà noté sur les courbes de déshydratation thermique, les quantités d'eau retenues varient d'un échantillon à l'autre. Ces différences proviennent des ions adsorbés et fixés entre les feuillets, ainsi que cela a déjà été remarqué aux rayons X. Les courbes d'humidité ne sont pas aussi régulières que celles des autres échantillons. On note un accroissement brusque de la quantité d'eau retenue entre 10 et 20 % d'humidité relative et un palier caractéristique entre 20 et 40 % qui se retrouve sur tous les échantillons. Au delà, l'eau retenue croît régulièrement avec l'humidité de l'atmosphère.

L'augmentation brusque entre 10 et 20 % est caractéristique de l'eau zéolitique. Nous retrouvons, en effet, un phénomène analogue; bien que moins marqué, dans les cas de l'halloysite et de la nontronite.

On peut penser que, lorsque l'eau zéolitique a été adsorbée préférentiellement, la surface extérieure des grains qui est importante, étant donné la finesse, se recouvre comme pour tous les autres minéraux d'un film d'eau.

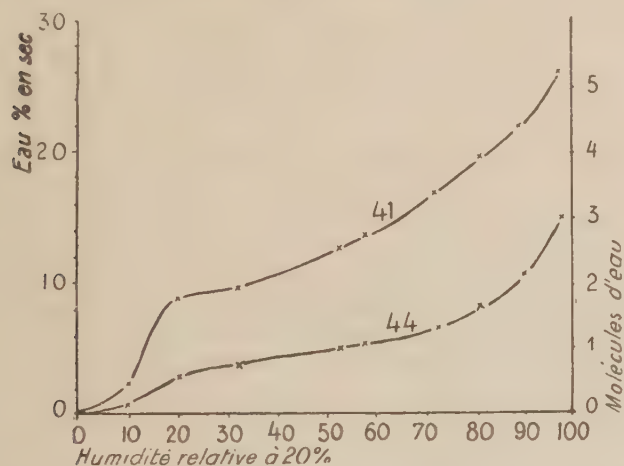


Fig. 18. — Eau retenue en atmosphère d'humidité contrôlée.

Montmorillonite de Wyoming : n° 41.
Montmorillonite de Grèce : n° 44.

Les échantillons constitués d'un mélange de montmorillonite et de muscovite β présentent une courbe plus complexe résultante des courbes caractéristiques de chaque minéral.

4° Étude thermique différentielle.

Les courbes d'analyses thermiques des montmorillonites sont assez complexes. La déshydratation ne distingue qu'un départ d'eau de constitution, l'analyse thermique en distingue souvent deux (600° et 750°). Il y a d'ailleurs possibilité d'atténuer ou d'augmenter l'un et l'autre crochet endothermique par des ions adsorbés, ainsi que l'ont montré Mlle CALLÈRE et M. HÉNIN. Nous avons confirmé ces résultats sur les échantillons broyés dans différents milieux. Cependant les échantillons naturels présentant deux crochets endothermiques sont souvent impurs et correspondent, comme nous l'avons vu par la déshydratation, à des mélanges de montmorillonite et

de muscovite β ou de kaolinite. Le crochet endothermique caractéristique de l'eau de constitution de la montmorillonite se situe entre 650° et 800° avec un maximum d'amplitude vers 725°.

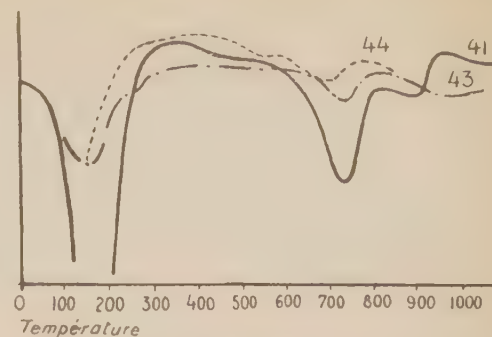


Fig. 19.

Le crochet à basse température correspondant au départ de l'eau zéolitique est variable et s'étale entre 0° et 300°. Il se dédouble parfois. Ce dédoublement est aussi en rapport avec les ions adsorbés.

5° Étude dilatométrique.

Les courbes de dilatation — retrait des montmorillonites sont toutes caractérisées par un retrait important jusque vers

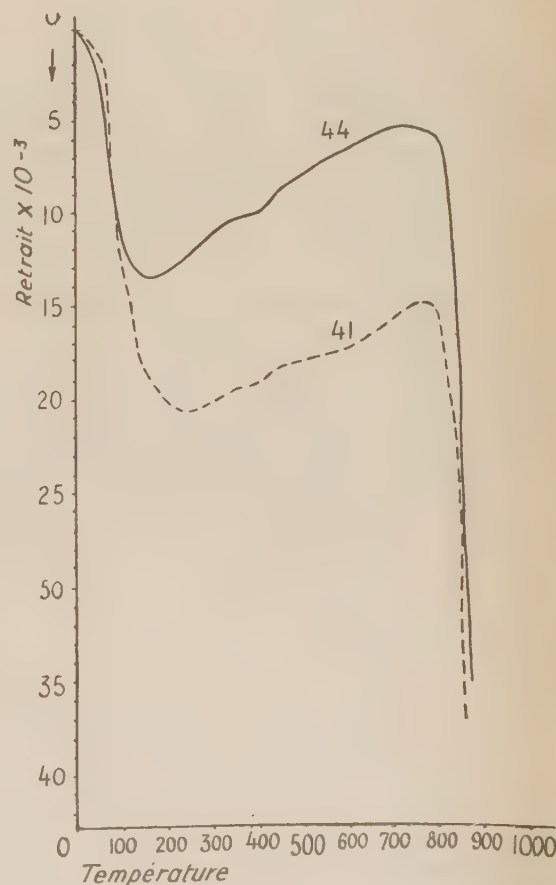


Fig. 20. — Dilatation-retrait de la Montmorillonite.

Montmorillonite du Wyoming : n° 41.
Montmorillonite de Grèce : n° 44.

200° qui correspond à l'élimination de l'eau située entre les feuillets. L'importance du retrait est fonction de la quantité d'eau ainsi retenue. Ensuite vient une période ascendante correspondant à une dilatation moyenne de 7 % de la longueur jusque vers 750°-800°. Au delà, le retrait redevient prépondérant. Il est difficile de distinguer la part du frittage de celle de la destruction du réseau dans ce retrait. Il est cependant caractéristique de remarquer que la zone de déshydratation située entre 600° et 700° est traversée sans anomalie notable sur les courbes de dilatation-retrait. Par contre, on relève une petite anomalie vers 400° qui correspond à la fermeture du feuillet. On note d'ailleurs une légère anomalie vers 400° sur les courbes dilatométriques de la pyrophyllite α et de la pyrophyllite β .

LA NONTRONITE

La nontronite constitue le minéral ferrique équivalent à la montmorillonite. Sa structure est analogue à celle de la montmorillonite dans laquelle la couche octaédrique alumineuse (4 Al^{+++}) est remplacée par une couche ferrique (4 Fe^{+++}).

Ce minéral est assez rare et se présente le plus souvent sous forme de rognons ou de poches terreuses disséminées dans les kaolins, par exemple à Marcognac (Haute-Vienne). Il se trouve aussi sous forme de masses amorphes à cassures inégales ou écailleuses recouvrant en très faible épaisseur des granits, pegmatites, feldspaths, etc. Il constitue alors la variété dite « pinguite ».

1° Étude de l'eau de constitution.

La déshydratation de la nontronite s'opère en deux phases. Dans la première, s'élimine dans les conditions normales (à l'air d'humidité moyenne 40 à 60 % à 20°) environ 20 % d'eau. Cette quantité, compte tenu de la structure de la nontronite, correspond à l'interposition entre les feuillets de 4 molécules d'eau environ. L'élimination de cette eau, en grande partie zéolithique, est observée sur les courbes de déshydratation entre 55 et 150°.

L'eau de constitution résultant des hydroxyles du réseau s'élimine entre 390 et 500°.

L'étude de la déshydratation de la nontronite est importante à plusieurs points de vue. Elle n'avait été étudiée jusqu'à maintenant que sous la forme sommaire d'analyses thermiques différentielles. Mais surtout les courbes de perte de poids permettent d'évaluer les variations de stabilité dans le réseau dues à la substitution de Al^{+++} par Fe^{+++} . Les structures des montmorillonites et des nontronites sont en effet identiques à

cette substitution près. Les propriétés physiques sont d'ailleurs analogues.

Le remplacement isomorphique de Al^{+++} par Fe^{+++} diminue considérablement la stabilité. La nontronite se déshydrate 200° plus bas que la montmorillonite. La symétrie dans la couche octaédrique est la même pour les deux minéraux (type 2 Al^{+++}). Il faut donc voir là l'influence de la grosseur des cations dans la couche octaédrique. En effet l'ion Fe^{+++} est beaucoup plus gros (0,67 Å) que l'ion Al^{+++} (0,50 Å.)

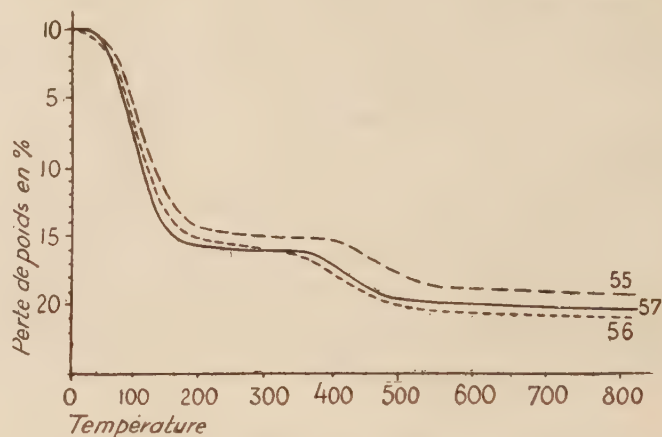


Fig. 21. — Déshydratation thermique (100° h)

2° Étude des altérations.

La nontronite est un minéral très stable vis-à-vis des électrolytes contrairement à ce que l'on pourrait penser a priori (ions Fe^{+++}). Les broyages au broyeur à molette durant 30 h dans l'eau pure, en solution HCl 1N, en solution KOH 1N n'affectent pas la zone de déshydratation. Cependant on peut noter une légère augmentation de la teneur en eau de constitution et un relèvement de la fin de déshydratation. Ces phénomènes sont liés et dus vraisemblablement à une rétention d'eau par adsorption à haute température. Ce phénomène est amplifié par l'augmentation de la finesse des grains et l'existence probable de cavités dans la structure résultant d'une attaque chimique partielle.

Le fait que la zone de déshydratation reste dans l'ensemble inchangée confirme les conclusions que nous avons déjà formulées pour d'autres minéraux. Les minéraux argileux présentent le stade de stabilité minimum du minéral. Ce stade ne peut être abaissé sans destruction de la structure même du minéral.

TABLEAU VIII

DÉSHYDRATATION DE LA NONTRONITE

Échantillons	N°	Eau de basse température					Eau de constitution				
		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit
Nontronite de Marcognac (Haute-Vienne).....	55	40	65	145	195	18,00	380	425	520	620	4,50
Chloropal de Marcognac.....	56	30	40	150	200	21,50	350	380	500	595	5,25
Nontronite de Valcongrain (Calvados).....	57	25	50	155	240	21,25	360	390	500	550	4,25
Nontronite de Marcognac n° 55 broyée 30 h à l'eau.....	58	—	37	130	185	11,00	390	420	560	730	4,83
— — broyée 30 h HCl 1N.....	59	35	42	125	170	13,83	405	440	570	720	5,17
— — broyée 30 h KOH 1N.....	60	35	40	160	260	11,05	450	485	650	690	5,52

3° Étude thermique différentielle.

Les courbes d'analyse thermique des nontronites présentent un très grand crochet à basse température s'étalant de 100 à 300°, d'amplitude maximum vers 150°. Le départ de l'eau de constitution est marqué par un petit crochet endothermique s'étalant de 450 à 650°, d'amplitude maximum vers 500°-550° suivant les échantillons. Le premier crochet relatif au départ de l'eau zéolitique se dédouble en deux comme nous l'avons déjà remarqué sur les courbes relatives aux halloysites et aux montmorillonites. On peut penser que cette anomalie correspond à une variété moins hydratée et relativement stable.

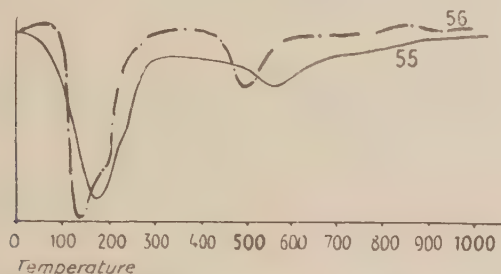


Fig. 22. — Analyse thermique différentielle (600° h)

4° Étude de l'eau libérée à basse température.

La courbe donnant les variations de l'eau d'humidité et de l'eau zéolitique retenues par la nontronite en fonction de l'humidité relative de l'air est un peu différente de celle de la montmorillonite.

On note aussi un accroissement rapide de la teneur en eau retenue aux basses tensions de vapeur relative qui correspond à l'adsorption de l'eau zéolitique. Mais alors que pour la montmorillonite cet accroissement brusque se situe entre 10

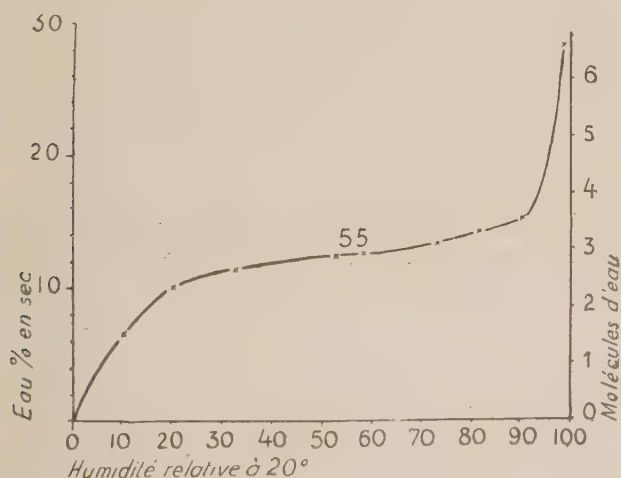


Fig. 23. — Eau retenue en atmosphère d'humidité contrôlée.
Nontronite-Nontronite de Marcognac : n° 55.

et 20 % d'humidité relative, il s'étale entre 0 et 20 % pour la nontronite. Les courbes sont ensuite analogues. On relève un palier comme pour la plupart des minéraux entre 30 et 80 % ; au delà, l'adsorption d'eau d'humidité devient très importante.

5° Étude aux rayons X.

L'analogie des propriétés physiques de la nontronite et de la montmorillonite repose sur leur analogie structurale.

Les rayons X vérifient cette similitude : on enregistre, comme pour tous les minéraux, des différences entre les listes d'écartes réticulaires d'échantillons différents. Cependant celles-ci peuvent être importantes dans le cas des nontronites. La raie principale par exemple peut varier de 12,4 à 15,6 Å. Ces différences sont en liaison avec les substitutions partielles pouvant exister dans la couche octaédrique, l'hydratation et les ions adsorbés entre les feuillets. La nontronite de Marcognac n° 55 se présente comme une nontronite type.

14,1 Å	TF	3,22 M			
4,47	F	3,06 M	{ 1,71	halo	{ 1,547
3,53	M	2,92 F	{ 16,25		{ 1,492
3,33	M	2,56 F			

6° Étude dilatométrique.

Les courbes de dilatation-retrait des nontronites sont toutes analogues, mais l'amplitude des variations de dilatation varie d'un échantillon à un autre. Ce phénomène que nous avons retrouvé chez d'autres minéraux (glauconies par exemple) doit provenir de différences dans la cristallisation : grosseurs, forme des micro-cristaux. Les courbes sont toutes caractérisées par un retrait à basse température (jusqu'à 250°) très important correspondant au départ de l'eau zéolitique. Le

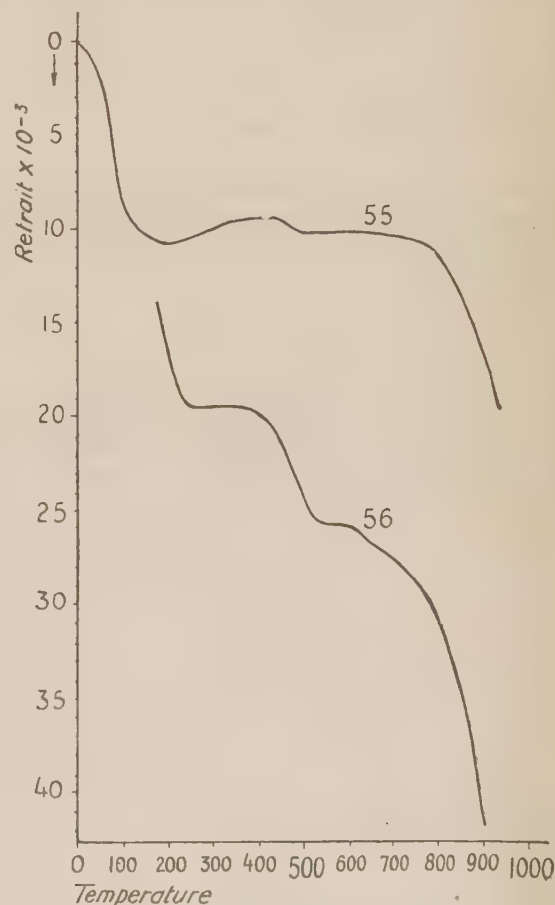


Fig. 24. — Dilatation-retrait de la Nontronite.
Nontronite de Marcognac : n° 55.
Chloropal de Marcognac : n° 56.

départ de l'eau de constitution est aussi marqué par un retrait plus ou moins important entre 400 et 550°. Le frittage intervient vite au-dessus et un retrait important s'amplifie au delà de 800°.

Les courbes sont très voisines de celles des montmorillonites, excepté toutefois le crochet dû au départ de l'eau de constitution. Nous avons en effet vérifié que ce départ n'affecte pratiquement pas les courbes de dilatation-retrait des montmorillonites.

LE TALC

Le talc se présente en masses lamellaires feuilletées non élastiques (n° 63), fibreuses (n° 61, 62) ou compactes (n° 65, 82), d'un blanc plus ou moins jaunâtre. Il se présente aussi plus rarement comme pseudomorphose de giobertite, comme le talc de Silésie n° 64 qui affectait un facies cristallin cubique.

1° Étude de l'eau de constitution.

La déshydratation du talc se fait en une seule fois entre 915 et 1 000°.

Au cours de cette étude nous avons remarqué que la déshydratation de nombreux échantillons dénommés « talcs » ne correspondait pas exactement à ces caractéristiques et présentait souvent plusieurs dépôts d'eau de constitution.

L'étude des altérations du talc nous montrera que si l'organisation très symétrique du réseau lui confère une grande stabilité contre l'agitation thermique, il n'en est pas de même vis-à-vis de certains électrolytes.

2° Étude des altérations.

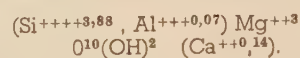
Nous avons étudié systématiquement l'action sur le talc de l'eau pure, d'une solution chlorhydrique 1 N, d'une solution potassique 1N, conjuguée avec un broyage qui accentue les possibilités d'altération.

A. Action de l'eau pure.

Le réseau du talc est fragile au broyage, même à l'eau pure. C'est ainsi qu'un simple broyage au moulin à molette durant 40 h de l'échantillon n° 65, détruit 26 % du réseau du talc. Un broyage analogue de 120 h détruit 77 % du réseau de l'échantillon n° 61.

La zone de déshydratation de l'eau de constitution est abaissée d'une quarantaine de degrés. En même temps apparaît un départ d'eau à basse température résultant de la déshydratation des hydroxydes formés et des débris plus ou moins organisés du réseau du talc. La teneur en eau de basse température croît avec le broyage et la destruction du réseau.

Un échantillon en petites fibres soyeuses blanches, dénommé nématolite, correspond à ce cas. Sa déshydratation, après avoir débuté vers 825°, est intense entre 850 et 920°, se poursuit régulièrement entre 920 et 1 030° où 50 % de l'eau est expulsée. La composition chimique ne permet pas de distinguer cet échantillon. On peut en effet la traduire sous la forme :



Seule la texture microcristalline peut permettre d'interpréter le départ d'eau de constitution à une température inférieure à celle de talcs ordinairement cristallisés.

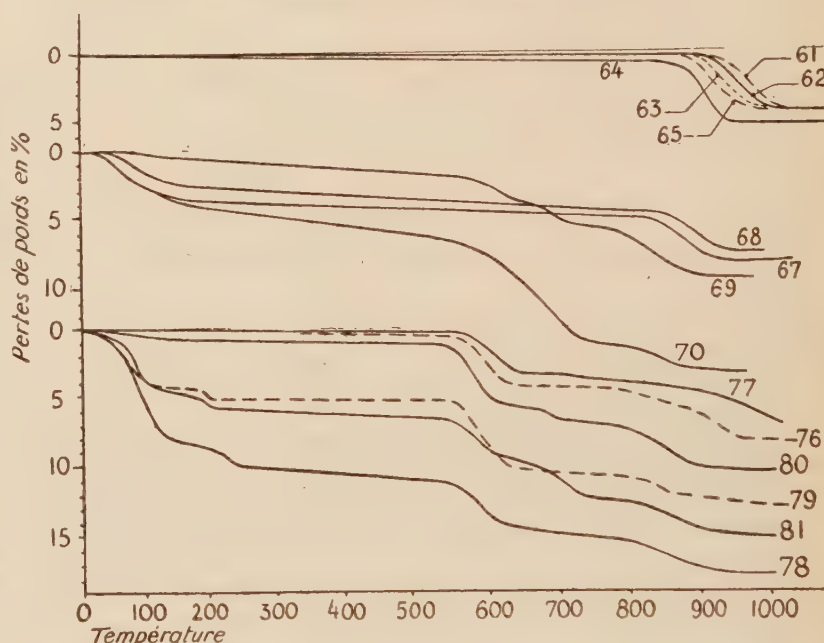


Fig. 25. — Déshydratation thermique du talc et de ses altérations.

B. Action de ClH 1N.

L'action d'une solution acide sur le talc n'est pas différente de celle de l'eau pure, comme le montre l'essai n° 68. L'eau

TABLEAU IX

DÉSHYDRATATION DU TALC

Échantillons	N°	Talc β					Talc α				
		θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit	θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit
Stéatite d'Almería (Espagne)	61	—	—	—	—	—	900	925	1 015	1 070	5,05
Stéatite de Lucerna (Piémont)	62	—	—	—	—	—	900	927	1 020	—	4,90
Talc laminaire des Pyrénées	63	—	—	—	—	—	880	915	1 010	1 030	5,00
Stéatite d'après giobertite (Silésie)	64	—	—	—	—	—	885	900	975	1 000	5,90
Talc compact	65	870	885	930	1 000	5,05	—	—	—	—	—
Stéatite d'Almería broyée 120 h à l'eau	66	—	885	1 000	—	1,17	—	—	—	—	—
Talc compact broyé 40 h à l'eau	67	840	870	950	—	3,70	—	—	—	—	—
— — broyé 30 h à HCl 1N	68	835	870	950	—	3,37	—	—	—	—	—
Talc nématolite d'Anvers	71	825	850	920	1 030	3,37	—	—	—	—	—

de constitution est éliminée une quarantaine de degrés plus bas et un départ d'eau à basse température apparaît.

C. Action de KOH 1N.

La potasse se distingue nettement des électrolytes précédents. Elle conduit à des transformations internes très importantes.

Le départ d'eau de constitution n'est plus abaissé d'une quarantaine de degrés mais de plus d'une centaine. En même temps apparaissent deux crochets à plus basse température 590-660° et 685-700°.

La quantité d'eau éliminée au cours de ces 3 crochets est nettement supérieure à celle du talc originel. Il y a donc eu fixation d'eau sous forme d'hydroxyles vraisemblablement, ainsi que transformation du talc en d'autres minéraux.

TABLEAU X

ÉTUDE DES ALTÉRATIONS DU TALC : DÉSHYDRATATION

Échantillons	N°	I. Eau de basse température					II. Hydroxyde cristallin					III. Antigorite α				
		θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit	θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit	θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit
1) Stéatite d'Almeria (Espagne) naturelle.....	61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Stéatite d'Almeria broyée 120 h à l'eau pure.....	66	15	25	190	520	16,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Talc compact naturel.....	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— broyé 40 h à l'eau pure.....	67	—	25	115	300	5,32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Talc nématolite d'Anvers.....	71	—	45	110	500	1,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2) Talc compact broyé 30 h à HCl 1N.	68	—	28	105	135	4,56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3) Talc compact broyé 30 h à KOH 1N.	69	10	—	—	550	2,11	—	—	—	—	—	550	590	660	—	2,22
Stéatite d'Almería broyée 30 h à KOH 1N.....	70	—	20	115	—	7,14	—	—	—	—	—	530	620	730	—	9,04
Talc de l'Ariège.....	72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	595	700	—	1,19
Talc des environs d'Ax (Ariège)....	73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	555	625	—	0,73
Talc des Pyrénées.....	74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	560	590	—	1,05
Talc compact.....	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Talc de Luzenac (Pyrénées).....	76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	570	580	635	650	4,78
Stéatite pulvérisée des Pyrénées....	77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	580	590	645	665	3,65
Stéatite terreuse de Gers-de-Boutz (Haute-Garonne).....	78	35	60	140	155	10,12	—	200	240	255	3,07	550	565	625	640	5,35
Argile de Comet (Pyrénées).....	79	—	60	110	125	4,48	—	187	215	—	1,38	540	570	625	695	6,57
Stéatite terreuse de Rimont (Ariège)....	80	—	60	110	—	0,90	—	—	—	—	—	530	565	615	630	5,76
Argile de Galey (Ariège).....	81	—	60	107	130	5,53	—	175	210	—	0,88	545	560	620	—	3,76

Échantillons	N°	IV. Antigorite β					V. Talc γ					VI. Talc α et talc β					Talc
		θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit	θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit	θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit	Eau total
1) Stéatite d'Almeria (Espagne) naturelle.....	61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	900	925	1 015	1 070	5,05	5,05
Stéatite d'Almeria broyée 120 h à l'eau pure.....	66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	885	1 000	—	1,17	1,17
Talc compact naturel.....	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	870	885	930	1 000	5,05	5,05
— broyé 40 h à l'eau pure.....	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	840	870	950	—	3,70	3,70
Talc nématolite d'Anvers.....	71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	825	850	920	1 030	3,37	3,37
2) Talc compact broyé 30 h à HCl 1N.	68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	835	870	950	—	3,37	3,37
3) Talc compact broyé 30 h à KOH 1N.	69	—	685	700	765	2,00	765	800	910	935	4,22	—	—	—	—	—	4,22
Stéatite d'Almería broyée 30 h à KOH 1N.....	70	—	—	—	—	—	—	765	910	—	2,74	—	—	—	—	—	2,74
Talc de l'Ariège.....	72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	875	903	1 000	—	4,83	4,83
Talc des environs d'Ax (Ariège).....	73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	880	915	1 005	—	4,80	4,80
Talc des Pyrénées.....	74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	820	885	975	1 000	4,64	4,64
Talc compact.....	75	—	675	755	—	6,15	—	—	—	—	—	845	885	1 000	—	3,23	3,23
Talc de Luzenac (Pyrénées).....	76	—	—	—	—	—	805	815	870	—	1,52	—	900	985	1 000	2,67	4,19
Stéatite pulvérisée des Pyrénées.....	77	—	720	740	—	0,75	—	835	900	—	0,96	—	930	955	—	2,36	3,32
Stéatite terreuse de Gers-de-Boutz (Haute-Garonne).....	78	—	—	—	—	—	790	810	875	925	3,17	—	—	—	—	—	3,17
Argile de Comet (Pyrénées).....	79	—	—	—	—	—	—	805	835	930	2,53	—	—	—	—	—	2,53
Stéatite terreuse de Rimont (Ariège).....	80	—	690	720	—	1,22	795	820	910	930	3,55	—	—	—	—	—	3,55
Argile de Galey (Ariège).....	81	—	685	750	—	3,53	—	830	930	—	2,82	—	—	—	—	—	2,82

On pouvait envisager la formation d'un minéral analogue aux chlorites, mais les quantités d'eau éliminées semblent exclure cette hypothèse. Il semble plus vraisemblable de penser qu'il y a eu formation d'un minéral analogue à l'antigorite.

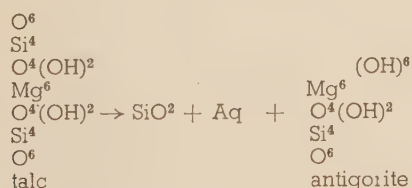
En effet, les crochets n° III et IV qui apparaissent correspondent respectivement aux zones de déshydratation des antigorites α et β .

Cette hypothèse se trouve confirmée par la similitude des réseaux. La comparaison des réseaux du talc et de l'antigorite permet d'interpréter le phénomène.

La silice peut être solubilisée en milieu alcalin alors qu'elle ne l'est pas en milieux neutre et acide. Ceci nous permet d'expliquer l'action particulière de la potasse qui peut attaquer et solubiliser une couche tétraédrique. Il se forme des gels d'hydroxyde d'aluminium et de silicium, car une partie du minéral est totalement attaquée. Mais il se forme surtout un reste du réseau primitif constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique magnésienne.

Ce résidu du réseau est presque identique au réseau de l'antigorite. L'hydratation des deux oxygènes par maille est possible et facile et conduit à un feuillet élémentaire antigorite.

Le phénomène se décomposerait ainsi :



Ce fait est extrêmement important car il se retrouve sur les échantillons naturels.

En effet parmi les talcs compacts que nous avons étudiés, certains absolument semblables aux échantillons purs nous ont montré les crochets VI du talc et III des antigorites α .

Comme par exemple le talc compact et translucide de l'Ariège, le talc laminaire des environs d'Ax en plaque jaune pâle et un talc blanc compact des Pyrénées sans lieu exact d'origine.

Nous avons eu aussi la chance de trouver un échantillon naturel compact (n° 75) analogue aux précédents présentant avec le crochet VI du talc, le crochet IV des antigorites β .

Enfin, un échantillon de stéatite (n° 77) nous a montré associés les crochets III de l'antigorite α et les crochets V et VI des talcs ordinaires et altérés. Le talc de Luzenac s'est présenté comme encore plus complexe puisqu'on relève les crochets III et IV et les crochets V et VI.

L'étude des altérations du talc nous a permis aussi de déterminer la nature de certaines roches argileuses magnésiennes. Celles-ci n'avaient pas encore été identifiées et avaient été dénommées « stéatites terreuses » par BRONGNIARD. Elles se présentent sous forme de poudres blanches à faciès fibreux comme les stéatites terreuses de Gers de Boutz, de Rimont, de Galey, ou en grains rosés happant à la langue comme l'argile de Comet.

L'examen comparatif des courbes de déshydratation de ces roches argileuses et des courbes de talc altéré en milieu alcalin est très intéressant. On retrouve les mêmes crochets caractéristiques : crochets II et V pour les échantillons de Gers de Boutz et de Comet, crochets III, IV, V pour les échantillons de Rimont et de Galey. On remarque en outre pour les échantillons argileux naturels un départ plus ou moins important d'eau de basse température et un crochet n° II dû à des

hydroxydes qui confirment l'origine détritique de la roche. On remarque de même que le crochet n° III qui peut être rattaché aux antigorites α est toujours présent et plus important que le crochet n° IV des antigorites β , ce qui confirme à nouveau l'existence des altérations car, comme nous l'avons vu au chapitre des antigorites, l'antigorite β s'altère en donnant des antigorites α .

L'existence naturelle de ces roches montre l'importance de l'étude des altérations qui, une fois de plus, apporte des éléments d'appréciation inconnus jusqu'alors. On peut ainsi considérer ces roches argileuses magnésiennes comme résultant de l'altération mécanique et chimique (milieu alcalin) de talcs.

La possibilité d'altérations ménagées conduit à des minéraux plus ou moins altérés que nous avons retrouvés et qui servent de termes de passage entre le talc et les roches argileuses les plus altérées et les plus transformées.

On peut noter que la potasse agit différemment des autres électrolytes sur tous les minéraux magnésiens (phlogopite, clinocllore).

Il est nécessaire, comme pour les autres minéraux, de distinguer les variétés. Le talc conduit ainsi à trois variétés nettement différentes ainsi qu'on peut le vérifier sur le tableau n° X. Le talc α se déshydratant entre 915 et 1 000°, le plus stable, le talc β résultant de l'altération dans l'eau en milieu neutre ou acide se déshydratant une quarantaine de degrés plus bas, 870-950°. Le talc γ enfin, résultant de l'altération en milieu alcalin se déshydratant une centaine de degrés plus bas, 820-900°.

Les produits de décomposition sont des minéraux analogues aux antigorites β (crochet n° IV) et surtout antigorite α (crochet n° III).

3° Étude thermique différentielle.

L'analyse thermique n'apporte aucun élément important sur les transformations entrevues ci-dessus et confirme d'une façon générale les conclusions tirées de la déshydratation. On relève tous les départs d'eau sous forme de crochets endothermiques :

— Départ d'eau d'humidité à basse température (crochet I) entre 0 et 250° ;

— Pour les échantillons argileux naturels contenant des hydroxydes (crochet n° II) crochet entre 200 et 250° ou 250 et 350° selon les cas ;

— Pour les échantillons altérés et partiellement transformés, départ d'eau entre 600 et 700° pour le minéral analogue à l'antigorite α (crochet III) et entre 700 et 750° pour le minéral analogue à l'antigorite β (crochet IV). La présence du crochet exothermique caractéristique des antigorites α n'est pas toujours vérifiée. Celui-ci en effet se situe entre 800 et 850° et se superpose au crochet endothermique du talc γ . Il est cependant visible nettement sur l'échantillon de Gers de Boutz n° 78 et celui de Rimont n° 80 ;

— La déshydratation du talc γ (crochet V) est représentée par un crochet endothermique faible et très évasé 800 et 950° ;

— La déshydratation du talc β conduit à un crochet endothermique plus caractéristique entre 900-1 000° avec maximum d'amplitude vers 950° (crochet VI) ;

— Le départ de l'eau de constitution du talc α (crochet VII) est visible entre 950 et 1 100 avec maximum d'amplitude vers 1 070°.

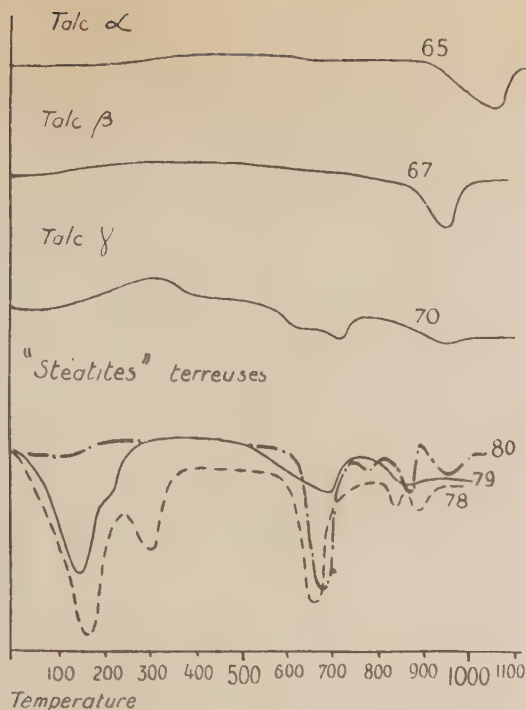


Fig. 26. — Analyse thermique différentielle.

4° Étude dilatométrique.

Les courbes de dilatation-retrait des talcs naturels en roche sont fortement influencées par le faciès des échantillons. On peut distinguer deux cas suivant qu'il existe ou non une direction privilégiée ou un plan de clivage marqué.

a) Les échantillons dans lesquels la direction privilégiée (aspect fibreux) ou le plan de clivage (aspect feuilleté) est visible mais où le minéral reste compact, présentent les dilatations suivantes : La dilatation est régulière entre 0 et 750°. La longueur de l'échantillon reste stable entre 750 et 970°. Au delà s'amorce le retrait dû au frittage. La dilatation totale est faible (0,5 % environ). On note une dilatation un peu plus forte perpendiculairement à la direction privilégiée que parallèlement, ainsi qu'on peut le vérifier par les courbes de la stéatite d'Almeria n° 61 ;

b) Les échantillons dans lesquels la direction privilégiée ou le plan de clivage est marqué présentent de grosses différences de dilatation suivant que celle-ci est mesurée parallèlement ou perpendiculairement à cette direction. On peut vérifier par les essais sur le talc compact n° 65 et la stéatite de Lucerna n° 62 que parallèlement aux fibres, la dilatation reste régulière entre 0 et 750° et s'amortit ensuite comme dans le premier cas. Mais au delà de 900° commence une brusque dilatation qui présente une amplitude maximum pour 970° environ. Ensuite s'amorce, comme dans le premier cas, le retrait dû au frittage. Cette brusque dilatation enregistrée entre 900 et 970° correspond à l'exfoliation des feuilletés suivant les plans de clivage. En effet, perpendiculairement aux plans de clivage, la dilatation, qui reste régulière mais plus forte entre 0 et 950°, croît si brutalement à cette température que l'on ne peut la suivre. On constate ensuite que l'échantillon s'est exfolié suivant les plans de clivage facile.

On vérifie ainsi sur la dilatation l'influence d'un faciès qui ne joue aucun rôle sur la déshydratation.

Les courbes de dilatation-retrait des échantillons broyés

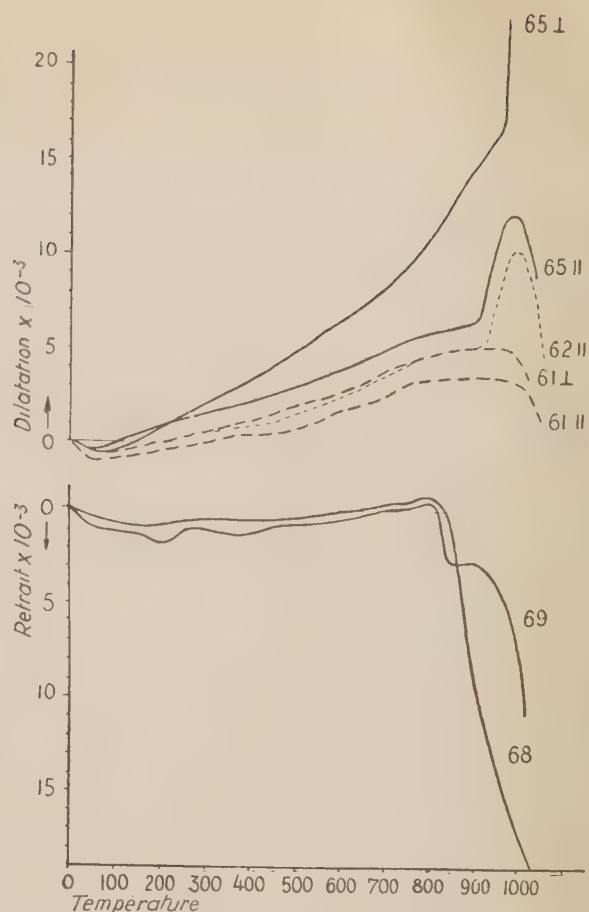


Fig. 27. — Dilatation-retrait du talc.

Stéatite d'Almería	: n° 61 //.
Stéatite d'Almería	: n° 61 I.
Talc	: n° 65 //.
Talc	: n° 65 I.
Stéatite de Lucerna	: n° 62 //.
Talc n° 65 broyé à HCl 1 N	: n° 68.
Talc n° 65 broyé à KOH 1 N	: n° 69.

dans lesquels n'existe plus aucune direction privilégiée sont voisines de celles des minéraux du premier groupe qui sont compacts et sans clivage marqué.

Après un faible retrait à basse température on enregistre un long palier ascendant jusque vers 800°. Ensuite commence un retrait important qui s'accélère après 850° et se poursuit au delà de 1 000° (Échantillon n° 68 par exemple).

L'échantillon broyé en solution alcaline qui contiendrait un minéral analogue à l'antigorite (Ech. n° 69) présente une courbe de dilatation-retrait analogue à la précédente jusqu'à 800°. Après 800° s'amorce un retrait qui s'arrête vers 850°. On note un palier entre 850 et 900°. Le retrait se poursuit ensuite normalement. Un tel palier avant le retrait final du frittage s'observe sur les antigorites β entre 800 et 900° (Ech. n° 18) et après 900° pour l'antigorite α n° 25. On retrouve donc une anomalie identique sur la courbe de dilatation-retrait de ce talc altéré. Cette caractéristique confirme à nouveau la présence d'antigorite dans cet échantillon et la transformation en milieu alcalin du talc en antigorite.

5° Étude aux rayons X.

Nous avons voulu vérifier si les rayons X pouvaient mettre en évidence la transformation du talc en minéral analogue à l'antigorite.

TABLEAU XI

Talc nématolite n° 71		Stéatite d'Almería naturelle n° 61		« Stéatite » d'Almería broyée KOH 1N n° 70		Talc n° 65 broyé KOH 1N n° 69		Antigorite	
apv	9,38 Å	F	9,22 Å	TF	9,30 Å	F	9,40 Å	F	7,20 Å
apv	8,35			P	4,67				
P	4,90			F	4,54			M	4,60
F flou	4,55	F	4,54	P flou	4,325	F	4,50	P	4,26
				P	4,0				
P	3,89								
M	3,64			P	3,35	P	3,35	F	3,60
P	3,34								
halo	3,275								
P	3,14	M	3,135	F	3,10				
P	3,04			TF	3,03	F	3,05		
P	2,93					M	3,03		
M	2,84								
M	2,70	M	2,65	M	2,63	P	2,63		
M	2,59	M	2,59	F	2,59	F	2,59		
F	2,52	M	2,48	TF flou	2,475			TF	2,52
		M	2,453					P	2,45
apv	2,305								
apv	2,27			M	2,28	P	2,27		
apv	2,245								
apv	2,22	halo flou	2,23	flou	2,23	flou	2,22		
apv	2,19	halo flou	2,19		2,21				
			2,15	P	2,15				
F flou	2,12	halo	2,135					halo	2,135
M	2,09			M	2,09	P	2,095		
				P	1,923				
				M flou	1,905	P	1,91		
M flou	1,83					P	1,885	halo	1,785
P flou	1,733	apv	1,725	P flou	1,725	P	1,725		1,75
P flou	1,685								
apv	1,61			P flou	1,618				
P	1,57			P	1,595				
M flou	1,53	F	1,525	F	1,524	TF	1,525	M	1,555
P	1,51	P	1,506	P flou	1,505	P	1,505	M	1,537
P	1,495							P	1,502
P flou	1,362								
	1,325			P flou	1,335				
	1,308			M flou	1,315				
	1,295								
apv	1,275			M flou	1,28				
apv	1,246			P flou	1,265				
TF	1,226			TF	1,215				

La comparaison des clichés X donnés par la stéatite Almería avant et après altération, ainsi que de l'échantillon altéré n° 69, est assez décevante à ce sujet. Les séries d'écartes réticulaires sont peu différentes. On peut noter tout au plus le renforcement de l'intensité des raies voisines de celles de l'antigorite : 4,67, 2,59, 2,47, 1,525, 1,505 Å. Les clichés des échantillons altérés se distinguent nettement des autres par une zone sombre caractéristique allant de 9,3 à 3,35 Å et présentant un maximum d'opacité entre 4,67 et 4 Å.

Une telle zone sombre est caractéristique dans les minéraux phylliteux d'un dérangement de la structure. On peut remarquer d'ailleurs que la zone très opaque 4,67-4 Å englobe les raies 4,60, 4,26 Å de l'antigorite qui correspondent à la moitié du feuillet talc, ce qui confirmerait la fission du feuillet primitif.

Il est important de noter que les rayons X ne peuvent donner des raies nettes que lorsque les plans homologues sur lesquels se fait la réflexion de BRAGG sont nombreux (plusieurs dizaines) et qu'ils sont empilés d'une façon très régulière. Il est ainsi nécessaire que leur espace reste cons-

tant sur quelques dizaines de feuillets primaires. Ce simple rappel des conditions d'obtention des diagrammes X montre alors que le fait de ne pas trouver les raies caractéristiques de l'antigorite dans les échantillons de talc altéré ne peut exclure la possibilité d'existence de ce minéral. Il est évident que l'altération du talc qui se présente sous forme d'une attaque chimique des feuillets se fera d'une façon plus ou moins régulière et ne conduira, en aucun cas, à un cristal constitué de feuillets régulièrement empilés. L'attaque se fait vraisemblablement d'une façon irrégulière, la couche tétraédrique externe étant dissoute dans une zone sur une face du feuillet puis dans une autre et de même sur l'autre face. Dans ces conditions on peut expliquer que l'espacement moyen des feuillets reste celui du talc 10 Å. Les rayons X sont alors en défaut et ne peuvent mettre en évidence la présence du minéral résultant de l'altération alors que les quantités d'eau de constitution expulsées et les zones caractéristiques de déshydratation le permettent. Nous pouvons donc conclure cependant qu'en milieu alcalin, le talc s'altère et conduit à des minéraux analogues aux antigorites α et β .

GROUPE III

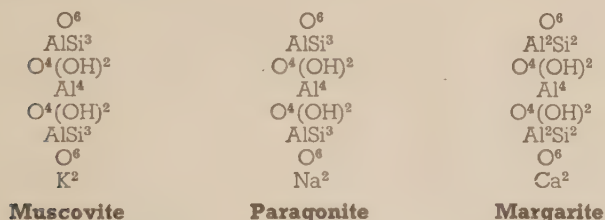
Ce groupe comprend les minéraux à feuillets symétriques voisins de 10 Å d'épaisseur et reliés entre eux par des ions alcalins ou alcalino-terreux. Ce groupe très important est celui des micas.

Le feuillet symétrique diffère de celui des minéraux du groupe II par la substitution partielle dans la couche tétraédrique de Si^{++++} par Al^{+++} (1 sur 4 dans la majorité des cas). L'équilibre électrique est rétabli par des ions K^+ , Na^+ , Ca^{++} , qui, vu leur gros diamètre, sont situés entre les feuillets. Les feuillets sont ainsi reliés entre eux et le clivage facile des cristaux a lieu suivant ces plans de faible cohésion réticulaire.

Comme pour les autres minéraux, on retrouve deux séries de minéraux différents par la symétrie de l'arrangement des cations dans la couche octaédrique.

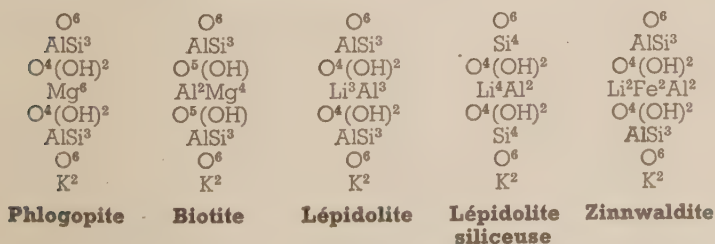
A. Type 2 Al^{+++} .

A ce type appartient la muscovite qui est le type même des micas. 1 Si^{++++} sur 4 est remplacé par $\text{Al}^{+++} + \text{K}^+$. La paragonite de structure analogue mais où K^+ est remplacé par Na^+ . La plupart des micas blancs d'ailleurs contiennent conjointement K^+ , Na^+ et même Ca^{++} . Ceci s'explique parfaitement, ces ions pouvant se dissocier facilement du reste du réseau, comme nous l'avons démontré dans un autre travail. Ils deviennent alors échangeables. La margarite a une structure un peu plus complexe. 2 Si^{++++} sont remplacés par 2 $\text{Al}^{+++} + \text{Ca}^{++}$. La structure de ces minéraux peut être schématisée ainsi :



B. Type 3 Mg^{++} .

La phlogopite est le mica type de ce groupe. La facile substitution de Mg^{++} par Fe^{++} conduit aux micas noirs. La biotite est, en général, constituée de 2 Al^{+++} et 4 Mg^{++} , l'équilibre électrique est alors rétabli en remplaçant $\text{O}^4(\text{OH})^2$ par $\text{O}^5(\text{OH})$. La lépidolite, la lépidolite siliceuse, la zinnwaldite peuvent être rattachées à ce groupe car leur couche octaédrique est du type 3 Mg^{++} ; elle est constituée de Li^3Al^3 ; Li^4Al^2 ; $\text{Li}^2\text{Fe}^2\text{Al}^2$. Ces minéraux peuvent être représentés sous les formes structurales suivantes :



LA MUSCOVITE

La muscovite représente le mica type. Sa structure est bien connue depuis les travaux de M. Mauguin.

1° Étude de l'eau de constitution.

La muscovite en gros cristaux au facies très caractéristique (n^0 83, 84, 85, 86) se déshydrate en une seule fois, en moyenne entre 765°, 785° — 905°, 940°.

Certains échantillons en petites paillettes de plusieurs millimètres de côtés, que nous avons extraites de roches kaoliniques, présentent deux départs d'eau. L'un dans la zone définie ci-dessus, l'autre à plus basse température : 450°-550° environ. On remarque aussi que la somme des quantités d'eau éliminées au cours de ces deux départs correspond exactement à la teneur en eau de constitution de la muscovite. Étant donné que ces échantillons présentent la composition chimique des muscovites, on peut penser qu'ils ont subi une altération physique qui a diminué leur stabilité. Cette altération est facile à expliquer, étant donnée leur origine dans un milieu qui a subi lui-même des altérations intenses (kaolinisation).

Nous avons été de suite amenés à différencier les deux variétés. Nous les avons dénommées muscovites α et muscovite β .

La muscovite α se déshydrate entre 780° et 900°, c'est la muscovite vraie. Le terme de muscovite β est réservé à la muscovite se déshydratant à plus basse température : 450° — 560°.

Si l'altération est plus poussée, nous devons trouver des échantillons de muscovite type β pure ne présentant plus le crochet caractéristique de la muscovite α . Nous avons, en

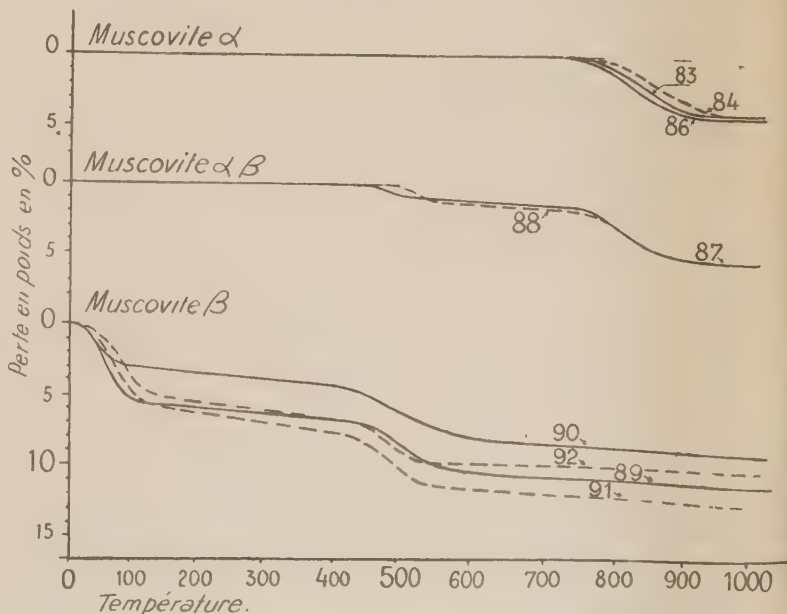


Fig. 28. — Déshydratation de la muscovite.

effet, vérifié cette conclusion sur des échantillons argileux utilisés en céramique : argiles de Noron (Normandie), de Salernes (Var), de Salins (Seine-et-Marne), etc...

Ces argiles, après élimination du quartz et des oxyde et hydroxyde de fer qui les souillent, ont des compositions chimiques identiques aux muscovites, et une teneur en eau de constitution caractéristique de 4,5 à 5 %. Elles se déshydratent entre 450° et 550° en moyenne. On relève, en outre, un départ d'eau à basse température dû à de l'eau d'humidité et à des résidus d'une altération plus poussée de la muscovite.

Pour parfaire de montrer l'identité minéralogique entre ces argiles (muscovite β) et la muscovite en macrocristaux (muscovite α), nous avons essayé de transformer au laboratoire la variété la plus stable α en minéral altéré argileux β .

2° Synthèse de la muscovite β .

La muscovite β semblant se former par altération de la muscovite α , nous avons essayé de reproduire cette transformation au laboratoire.

J'ai utilisé pour ces essais la muscovite caractéristique n° 83 de Chanteloube.

J'ai broyé, 100 h, dans un broyeur à molette, 50 g de muscovite dans 250 cm³ de solutions diverses : eau pure, acide chlorhydrique 1 N, acide sulfurique 1 N, potasse 1 N. Le minéral et la solution sont restés 400 h en contact. Dans tous les cas la substance argileuse obtenue a été lavée par décantation jusqu'à ce que le pH revienne à 6.

Comme on peut le vérifier sur le tableau n° 14, le crochet caractéristique 780° — 900° de la muscovite α initiale a disparu. Toute l'eau de constitution s'élimine en moyenne entre 450° et 630°. Ces températures correspondent à celles de la muscovite β . L'élimination de l'eau de constitution des échantillons synthétiques est retardée par suite de phénomènes secondaires (adsorption) dus à la finesse plus poussée. Dans l'ensemble, la courbe de déshydratation est moins belle que celle des échantillons naturels car le broyage altère et détruit une partie du réseau. La teneur en eau éliminée à basse température est importante, de même que dans les muscovites β naturelles. Le broyage humide prolongé ou à sec détruirait complètement le réseau et réduirait le minéral à un état plus ou moins amorphe. La déshydratation devient alors continue et

TABLEAU XII

DÉSHYDRATATION DE LA MUSCOVITE

Échantillons	N°	Eau de basse température					Muscovite β					Muscovite α					Eau de constitution T°ts
		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit	
Muscovite de Chanteloube.	83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	770	775	925	970	4,73	4,73
Muscovite de Ceylan.	84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	765	795	905	940	4,06	4,06
Mica vert clair.	85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	765	780	885	930	4,12	4,12
Mica noir de Bois-le-Vicomte...	86	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	720	765	885	930	4,16	4,16
Mica d'une argile du Cameroun	87	—	—	—	—	—	—	440	510	—	1,47	725	765	875	915	4,16	5,63
Mica d'un kaolin du Limousin...	88	—	—	—	—	—	465	480	560	—	1,68	755	780	920	950	3,78	5,46
Argile de Noron épurée (Normandie)	89	15	22	85	150	7,30	410	460	575	720	5,05	—	—	—	—	—	5,05
Argile de Salernes épurée (Var).	90	20	25	90	125	9,34	—	420	570	690	5,27	—	—	—	—	—	5,27
Argile de Salins C VI	91	20	35	100	130	8,90	415	455	530	570	4,97	—	—	—	—	—	4,97
Argile du Bois de Beauregard C II	92	—	35	110	150	7,33	415	450	510	550	4,11	—	—	—	—	—	4,11
Argile d'Hesdin (Pas-de-Calais).	93	45	55	130	180	9,42	445	470	565	620	5,17	—	—	—	—	—	5,17
Argile micacée de Clermont-Ferrand	94	—	25	50	120	3,60	460	500	550	650	5,00	—	—	—	—	—	5,00
Argile micacée des environs de Nantes	95	—	—	—	—	1,30	480	500	575	660	5,00	—	—	—	—	—	5,00
Illite de Feathian-Illinois (U. S. A.).	193	30	60	115	220	4,85	—	420	550	640	5,52	—	—	—	—	—	5,52

TABLEAU XIII

COMPOSITION STRUCTURALE DES MUSCOVITES

Échantillons	N°	Type	Cations tétraédriques		Cations octaédriques				Anions		Cations de liaison		
			Si ⁺⁺⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Ti ⁺⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺	O [—]	(OH) [—] +F [—]	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺
Muscovite théorique.			3,00	1,00	2,00	—	—	—	10	2	1,00	—	—
Muscovite de Chanteloube	83	α	3,00	1,00	1,91	0,09	—	—	10	1,89+0,11	0,85	0,12	0,02
Muscovite du Limousin	88	$\alpha\beta$	3,18	0,82	1,99	—	—	—	10	2	0,43	0,37	—
Argile de Noron	89	β	3,37	0,63	1,85	0,07	0,04	—	10	2	0,36	0,31	0,05
Argile de Salernes	90	β	3,24	0,76	1,63	0,04	0,06	0,28	10	2	0,50	0,15	0,09
Argile de Salins C VI	91	β	3,55	0,45	1,46	0,23	0,17	0,17	10	2	0,14	0,07	0,13
Argile de Beauregard C II.	92	β	3,50	0,50	1,85	0,06	—	0,09	10	2	0,15	0,20	0,06

TABLEAU XIV

DÉSHYDRATATION DES MUSCOVITES. ÉTUDE DE LA TRANSFORMATION α EN β

Échantillons	N°	Eau de basse température					Muscovite β					Muscovite α				
		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % sec	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % sec	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cui
Muscovite de Chanteloube naturelle .	83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	770	775	925	970	4,73
Muscovite de Chanteloube broyée 100 h à l'eau	96	40	50	145	225	8,13	435	480	655	670	3,51	—	—	—	—	—
Muscovite de Chanteloube broyée 100 h KOH 1N	97	35	45	130	185	4,72	425	490	635	680	5,16	—	—	—	—	—
Muscovite de Chanteloube broyée 100 h ClH 1N	98	30	48	125	160	7,64	400	430	610	645	4,50	—	—	—	—	—
Muscovite de Chanteloube broyée 100 h SO ⁴ H ² 1N	99	40	45	110	160	5,12	370	415	645	685	5,48	—	—	—	—	—
Muscovite de Chanteloube broyée 100 h à sec	100	35	50	300	750	13,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Argile de Noron épurée (Normandie).	89	15	22	85	150	7,30	410	460	575	720	5,05	—	—	—	—	—
Argile de Salernes épurée (Var)...	90	20	25	90	125	9,34	—	420	570	690	5,27	—	—	—	—	—
Illite de Feathian-Illinois (U.S.A.)	193	30	60	115	220	4,85	—	420	550	640	5,52	—	—	—	—	—

n'est plus caractérisée par aucun crochet. Ainsi donc après avoir trouvé des échantillons naturels de muscovite présentant les deux variétés α et β , nous avons pu, par des altérations ménagées, transformer la variété vraie α en variété moins stable β .

Devant ces résultats, nous avons voulu vérifier par les rayons X les variations que ces différences enregistrées par la déshydratation pouvaient produire sur le réseau et les diagrammes.

Nous avons dépouillé les spectres de la muscovite α type n° 83 et de ses altérations en muscovite β après traitement à SO⁴H² 1 N (éch. n° 99).

Comme on peut le vérifier sur le tableau n° 15, les raies sont les mêmes. L'intensité de certaines raies a changé. Ainsi la raie à 10 Å est plus forte pour la variété β que pour la variété α , les raies à peine visibles de 3,73, 3,48, 3,20, deviennent fortes. Par contre, les raies moyennes de 2,20, 2,18, 2,145, 2,12 s'affaiblissent et deviennent floues. Les conclusions à tirer de ces modifications des spectres X sont délicates, car s'il y a modification de la stabilité du réseau, celui-ci reste sensiblement le même, les spectres sont analogues. Les divergences sur les intensités pourraient être expliquées, tout au moins en partie, par une orientation privilégiée de la muscovite n° 83 suivant les plans de clivage 001 sur le bâtonnet de support, cette orientation privilégiée n'existant plus sur l'échantillon n° 99 qui est très fin.

Le diagramme de l'argile de Noron est, ainsi qu'il était prévisible, exactement analogue aux diagrammes des muscovites. Les raies sont les mêmes, tout au plus enregistre-t-on quelques variations dans les intensités relatives des raies, ce qui montre l'incertitude sur les conclusions que l'on peut en tirer. Nous avons rapproché de ces diagrammes ceux donnés dans la littérature pour les illites, bravaisites, glimmerton, etc. L'identité des spectres est complète. Nous avons, à cet effet, reproduit la liste des écarts réticulaires donnés par Grim et Bradley pour une illite caractéristique. L'analogie des analyses chimiques et des caractéristiques physiques (zone de déshydratation) indique que les minéraux ainsi dénommés correspondent à notre muscovite β (illite type, de Feathian, U. S. A.). Ces noms différents ont été donnés par les auteurs qui croyaient avoir trouvé une espèce nouvelle : la substance

étant analogue aux micas par la structure et différente par les propriétés physiques. Notre étude sur la muscovite montre la filiation entre ces minéraux et la muscovite et comment on peut passer de l'un à l'autre. Dans ces conditions, les termes différents proposés nous paraissent erronés, étant donné qu'il est démontré que ces minéraux sont tous de la même espèce : muscovite. Pour les distinguer, nous proposons l'adjonction de la lettre β . Cette façon est plus rationnelle, elle montre, a priori, le minéral auquel on a affaire, la lettre β indiquant la forme sous laquelle il se trouve. Cette notation est d'autant plus intéressante qu'elle est applicable à tous les minéraux présentant des phénomènes analogues et, en fait, presque tous les minéraux sont dans ce cas, ainsi que nous l'avons déjà vérifié.

3° Étude de l'eau éliminée à basse température.

La muscovite α ne contient pas d'eau éliminée à basse température. Les échantillons en petits cristaux renfermant les deux variétés α et β n'en contiennent de même pas. Seuls les échantillons à facies argileux, naturels ou synthétiques, présentent un départ d'eau à basse température. Étant donné que la grosseur des grains de ces échantillons est analogue à celle des kaolinites qui ne retiennent que peu d'eau d'humidité, il faut présumer que l'eau joue un autre rôle.

L'examen des courbes donnant la quantité d'eau retenue en fonction de l'humidité relative de l'air indique, comme pour les autres minéraux, un palier légèrement ascendant entre 20 et 60 % d'humidité relative.

L'examen aux rayons X des variétés argileuses de muscovite β n'a pas montré l'existence d'un écartement des feuillets supérieur à 10,5 Å qui aurait pu correspondre à une exfoliation du feuillet primaire comme dans les montmorillonites. On peut penser, dans ces conditions, que cette eau correspond à de l'eau d'humidité qui est placée non seulement à la surface des microcristaux de muscovite mais s'est insérée dans certains plans de clivage facile à la place des ions potassium. Le broyage qui correspond au passage muscovite α musco-

TABLEAU XV

Muscovite α de Chanteloube n° 83		Muscovite β de Chanteloube n° 99		Argile de Noron (Normandie) n° 89		Illite d'après Grim-Bradley	
	Å		Å		Å		Å
M	10,02	F flou	10,02	F	10	1,0	10
TF	4,48	TF	4,48	F flou	4,47	0,4	4,9
M	4,31	M	4,31			1,0	4,46
P	4,11	M	4,11	flou	4,17	0,2 G	4,11
P	3,905	F	3,905	flou	3,95		
apv	3,73	F	3,73	flou	3,76		
				flou	3,57	0,2	3,64
apv	3,48	F	3,48	TF	3,50	0,2	3,40
				P	3,26	0,7	3,33
ttapv	3,20	F	3,20	P	3,21	0,2 G	3,20
ttapv	3,075			P	3,10		
ttapv	2,995	F	2,98	P	2,98	0,4 G	2,98
apv	2,86	M	2,84	P	2,87	0,3	2,83
ttapv	2,725	M	2,725	P	2,795		
TF	2,70	TF	2,70	apv	2,71		
TF	2,55	TF	2,55	F flou	2,53	1,0	2,56
M	2,515	M	2,515	P	2,50		
				F	2,455	0,4 G	2,44
P	2,385	M	2,385			0,5	2,37
F	2,25	F	2,25	F	2,28		
M	2,20	P flou	2,20	F	2,23	0,6 G	2,24
M	2,18	P	2,18			0,4 G	2,18
M	2,145	P flou	2,145				
M	2,12	P	2,12	F	2,13	0,4	2,12
		apv	2,015				
		apv	1,97	F	1,985	0,5	1,99
		apv	1,95				
apv	1,875	apv	1,735				
P	1,73	P	1,73	F	1,848		
						0,3	1,65
apv flou	1,655	M flou	1,64			0,5	1,64
apv flou	1,635						
P flou	1,615	P flou	1,60				
P flou	1,60	apv	1,56			0,9	1,50
P flou	1,56	F flou	1,50			0,4 B	1,38
F	1,50					0,2	1,35
apv flou	1,37	flou	1,37			0,5	1,30
apv flou	1,355		1,33				
P flou	1,295	M flou	1,295				
P flou	1,27	flou	1,27				
P flou	1,245	P flou	1,245			0,4	1,25
TF	1,225	TF	1,225				

vite β s'accompagne de la formation d'un grand nombre de microcristaux plus ou moins fissurés suivant leur plan de clivage. On peut penser que, dans ces conditions, la surface accessible à l'eau d'humidité est importante, ce qui expliquerait les teneurs importantes en eau expulsée à basse tem-

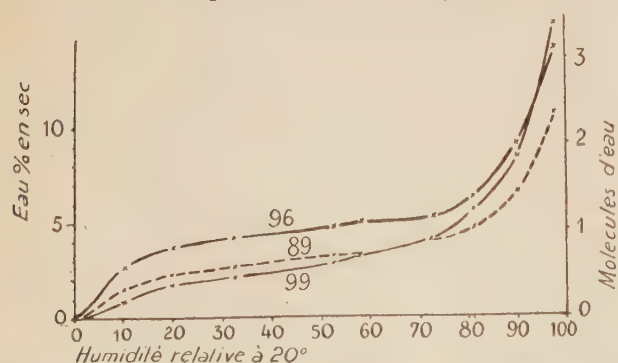


Fig. 29. — Eau retenue en atmosphère d'humidité contrôlée.

Muscovite β ,
Muscovite de Chanteloube broyée à l'eau : n° 96.
Muscovite de Chanteloube broyée à SO_4H^2 IN : n° 99.
Muscovite β de Noron : n° 89.

pérature. Dans ces conditions de fixation, les feuillets élémentaires ont toujours 10,5 Å d'épaisseur et les rayons X ne sauraient déceler quelques irrégularités infimes provenant de cette eau intercalaire. L'élimination de cette eau ne s'accompagnerait pas d'une contraction de volume puisqu'elle occupe des failles ouvertes dans les microcristaux, ce qui explique que les courbes de dilatation retrait ne présentent qu'un très léger retrait à basse température sans rapport avec la quantité d'eau libérée. Un phénomène un peu analogue se produit lorsque l'eau de constitution est éliminée si l'ensemble structural primitif subsiste.

4° Étude thermique différentielle.

L'analyse thermique confirme point par point les conclusions qui se dégagent de la déshydratation.

Les courbes de muscovites α présentent un petit crochet endothermique entre 800° et 900° d'amplitude maximum vers 850°.

Les muscovites β donnent un crochet endothermique d'in-

tensité variable entre 0 et 200° et un crochet caractéristique correspondant au départ de l'eau de constitution entre 500 et 600° environ. Les échantillons α - β présentent les deux crochets 500°-600° et 800°-900°. On ne relève aucun crochet exothermique, ce qui permet de déceler la présence de kaolinite et de distinguer rapidement une muscovite β d'une kaolinite impure.

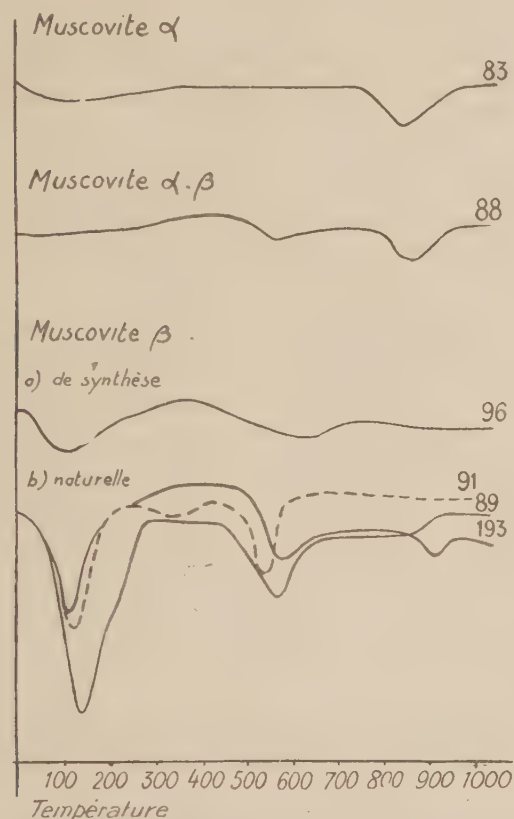


Fig. 30. — Analyse thermique des muscovites.

5° Étude dilatométrique.

L'étude dilatométrique des muscovites α est rendue difficile par l'existence de clivages faciles. La dilatation est différente suivant qu'on la mesure parallèlement ou perpendiculairement aux plans de clivage facile. Dans les deux cas on note une dilatation régulière importante après un très léger retrait à basse température. Celle-ci se poursuit jusqu'à 620° environ perpendiculairement aux plans de clivage et croît brusquement au delà. Il y a décollement et exfoliation suivant les plans de clivage. Ce phénomène agit aussi sur la dilatation mesurée parallèlement au clivage. La dilatation régulière s'étend jusqu'à 700°, elle croît ensuite brusquement mais se ralentit à partir de 850°. Le phénomène d'exfoliation ne semble pas être en rapport direct avec le départ de l'eau de constitution car il se manifeste nettement avant.

L'étude des muscovites β argileuses est facile. Et s'il était besoin de confirmer l'identité entre les argiles naturelles micacées et les échantillons synthétiques de muscovite β , les courbes de dilatation-retrait pourraient y contribuer. Les courbes sont identiques. Le départ d'eau à basse température n'est pratiquement pas marqué sur les courbes. On relève cependant un léger retrait suivi d'une dilatation régulière

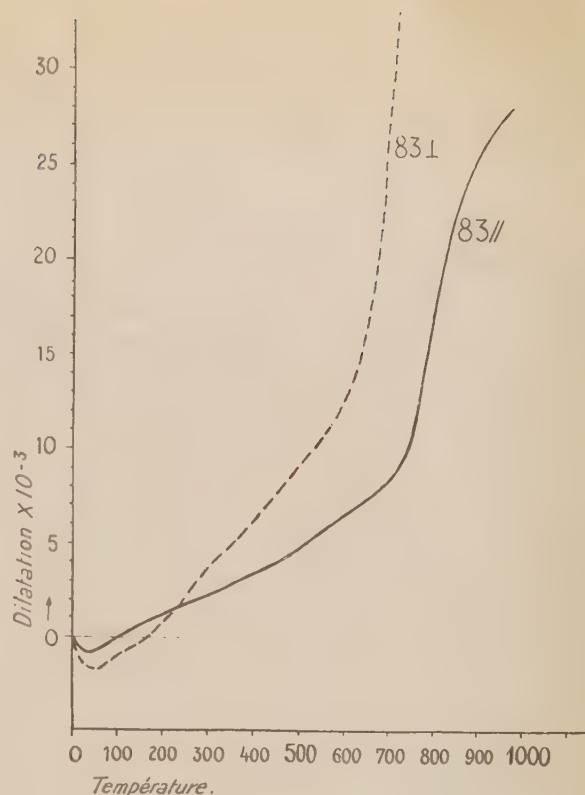


Fig. 31. — Dilatation-retrait de la muscovite α .

Muscovite α de Chanteloube : n° 83 I.
Muscovite α de Chanteloube : n° 83 II.

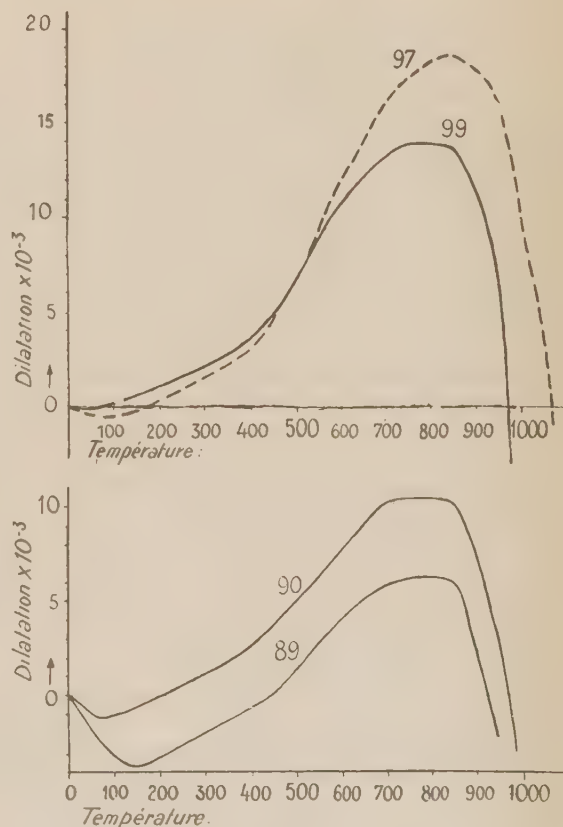


Fig. 32. — Dilatation-retrait de la muscovite β .

Muscovite β n° 97 (M. α broyée KOH 1)
Muscovite β n° 99 (M. α broyée SO₄H² 1N)
Muscovite β naturelle de Salernes : n° 90.
Muscovite β naturelle de Noron : n° 89.

jusque vers 800°. La zone de déshydratation des muscovites β est passée sans qu'aucune anomalie soit visible sur la courbe, ce qui laisse supposer que le réseau subsiste en partie après la déshydratation. Après un palier entre 750° et 850° environ, commence un retrait qui va en s'accroissant par suite du frittage.

LA GLAUCONIE

La glauconie se présente sous forme de grains verts cryptocristallins, constituant des sphérolites radiés assez friables, que l'on rencontre dans de nombreuses assises sédimentaires. La glauconie est un minéral dont la structure était encore incertaine jusqu'à ces derniers temps. Les travaux tout récents de M. Sabatier ont montré l'analogie de structure entre les glauconies et les micas. Les glauconies représentent une variété de mica de formule chimique assez complexe par les nombreuses substitutions et de cristallinité imparfaite. Voici les compositions structurales des glauconies que nous avons étudiées et que nous devons à l'obligeance de M. Sabatier.

Échantillons	N°s	Cations tétraédriques		Cations octaédriques				Cations de liaison	
		Si ⁺⁺⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺
Glauconie de Villers-sur-Mer	110	3,78	0,22	1,02	0,47	0,11	0,37	0,64	0,07
Glauconie de Guise	111	3,67	0,33	1,14	0,40	0,11	0,37	0,65	0,06
Glauconie de Puget	112	3,84	0,16	1,04	0,41	0,27	0,30	0,67	—

1° Étude de l'eau de constitution.

La teneur en eau de constitution des glauconies est de 5 % environ sur cuit, ce qui est conforme à un type de structure à double feuillet. La zone de température, dans laquelle s'opère le départ de l'eau de constitution, est analogue à celle de la muscovite β qui représente le stade de stabilité minimum des micas du type 2 Al⁺⁺⁺. Nous pouvons ainsi confirmer que la glauconie a bien la structure des micas. Si la glauconie, comme certains auteurs l'ont proposé, avait eu une structure de montmorillonite, sa zone de déshydratation eût été analogue à celle de la nontronite et donc très inférieure à celle qu'elle a. Voici donc une autre confirmation de la structure mica de la glauconie. La présence d'eau libérée à basse température est générale pour toutes les muscovites β . Elle se présente sous forme d'eau adsorbée, dans les failles du cristal, dans les plans OOl et à la surface des cristaux. L'étude des altérations va nous confirmer que la glauconie se trouve bien au stade de stabilité minimum analogue à celui des muscovites β .

2° Étude des altérations.

Le broyage dans différents milieux de la glauconie de Villers-sur-Mer n'affecte pas la courbe de déshydratation. Comme pour les autres minéraux le broyage s'accompagne d'une augmentation de l'eau de basse température.

Le broyage durant 30 h à l'eau pure n'influe pas sur les zones de déshydratation. Le broyage en solution chlorhydrique 1 N, par contre, est actif. Du fer passe en solution et le réseau est en partie démoli, mais la zone de température

où est éliminée l'eau de constitution restante ne varie pratiquement pas. La potasse en solution normale, par contre, reporte de plus de 100° vers les hautes températures la fin de déshydratation rapide. La teneur en eau de constitution est en même temps augmentée de 5 à 7,44 %. Ce phénomène est assez difficile à interpréter. On peut remarquer, d'ailleurs qu'il existe pour de nombreux minéraux et que ceux du type 10 Å conduisent à un minéral analogue à leur homologue à 7 Å. La glauconie donnerait, dans ces conditions, un minéral analogue à une kaolinite ferrique substituée, ce qui semble confirmé par l'étalement à haute température de la courbe de déshydratation. Cette interprétation reste à confirmer car la faratsihite ou kaolinite ferrique est très hypothétique. Mais l'examen comparatif des résultats d'altération en milieu alcalin de la glauconie et d'autres minéraux : talc, pyrophyllite, lépidolite, laisse penser que cette hypothèse est exacte.

Les essais d'altération en milieux neutre et acide montrent que la glauconie est un minéral naturellement à son minimum de stabilité, ce qui est en accord avec le fait que sa zone de

déshydratation est analogue à celle de la muscovite β qui représente la zone de stabilité minimum de tous les micas type 2 Al⁺⁺⁺, quelles que soient leurs substitutions.

La glauconie est un minéral de formation récente et en voie de formation; au contraire des minéraux du type β que nous avons étudiés jusqu'ici et qui étaient en voie de décomposition.

On peut donc noter que ce stade de stabilité inférieur existe aussi bien dans le sens d'une formation que d'une décomposition. Nous retrouverons ultérieurement ce cas pour les pinites. Il était intéressant de montrer que la nature passe par ce stade intermédiaire dans les deux sens.

L'extension cristallographique incomplète de la glauconie est d'ailleurs confirmée par les rayons X. Les clichés sont, en général, mauvais. On ne relève que quelques raies parmi les plus intenses du diagramme des muscovites. (Voir diagramme de la glauconie de Puget au chapitre de la céladonite.)

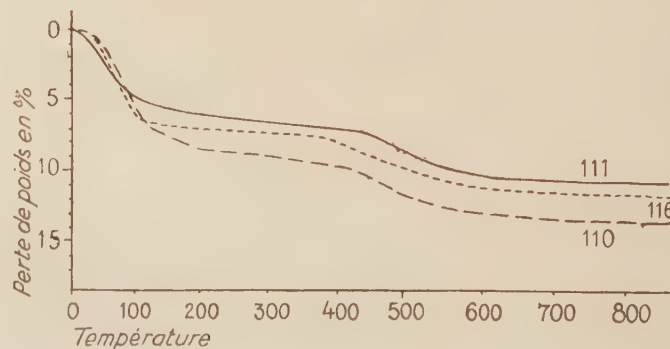


Fig. 33. — Déshydratation thermique (100° h) de la Glauconie.

TABLEAU XVI

Désydratation de la glauconie

Échantillons	Nos	Eau de basse température					Eau de constitution				
		h_1	h_2	h_3	h_4	Eau cuit	h_1	h_2	h_3	h_4	Eau %, cuit
Gauconie de Guise.....	111	—	15	90	110	7,27	400	430	555	—	5,68
Glauconie de Villers-sur-Mer	110	20	30	115	200	10,70	—	435	580	620	4,82
Glauconie de Puget	112	—	25	85	115	6,11	430	465	560	630	5,00
Glauconie de Villers, broyée 30 h à l'eau.	113	25	45	120	170	12,70	400	435	530	700	5,17
— — broyée 30 h HCl 1N.	114	25	33	150	400	14,47	—	425	520	—	2,47
— — broyée 30 h KOH 1N.	115	—	30	160	340	8,72	410	450	675	750	7,44

3° Étude thermique différentielle.

Les courbes d'analyse thermique confirment les résultats de la déshydratation et sont caractérisées par un crochet endothermique important d'amplitude maximum vers 200°, correspondant au premier départ d'eau et d'un second vers 600° qui correspond à l'élimination de l'eau de constitution. Le premier crochet présente un arrêt dans sa phase descendante vers 150°. Cette anomalie peut être interprétée par le fait que le départ de l'eau insérée dans les sphérolites est gêné et que celui-ci devient « explosif » au delà de 100°. Cette anomalie disparaît après broyage du sphérolite, ce qui confirme cette interprétation.

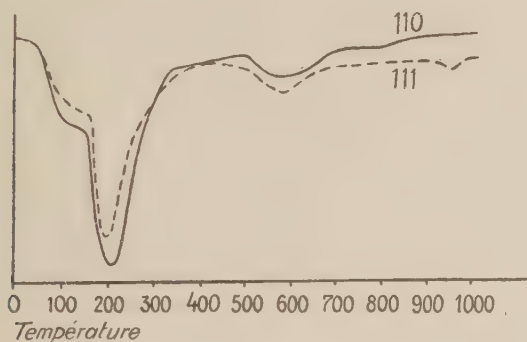
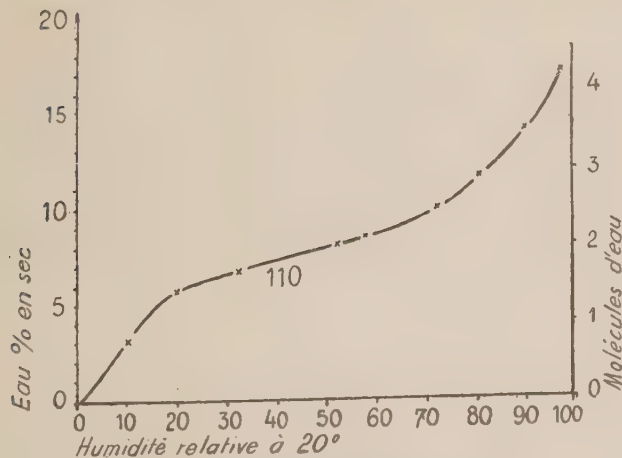


Fig. 34. — Analyse thermique différentielle (600° h).

Fig. 35. — Glauconie.
Glauconie de Villers-sur-Mer : n° 110.

4° Étude de l'eau de basse température.

La glauconie retient à basse température environ 10 % d'eau, comme les muscovites β et les phlogopites β . La courbe donnant les quantités retenues en fonction de l'humidité de l'atmosphère est régulière et présente comme pour tous les minéraux un palier entre 20 et 75 % d'humidité relative, ce qui nous indique que l'eau est retenue à la surface ou dans des failles du cristal; on ne peut concevoir sa fixation en couches organisées à caractère zéolitique. Les rayons X d'ailleurs n'indiquent nullement un réseau exfolié d'épaisseur supérieure à 10 Å.

5° Étude dilatométrique.

Les courbes de dilatation-retrait des glauconies sont caractérisées par un léger retrait correspondant à l'élimination de l'eau de basse température. La zone de déshydratation est passée sans anomalie pour les échantillons pulvérisés et avec un faible retrait lorsque l'éprouvette d'essais est constituée de grains naturels accolés à l'eau (voir fig. 20). On note toujours vers 600° une petite anomalie due à un réarrangement des produits résultant de la déshydratation. Enfin, au delà de 800°, un retrait très important se manifeste avec le frittage de l'échantillon.

LA CÉLADONITE

La céladonite est un minéral voisin de la glauconie. De composition analogue, elle possède la structure du mica. Elle se distingue de la glauconie par une cristallisation différente. Elle est en effet constituée de paillettes phylliteuses vert sombre formant une pâte très plastique avec l'eau.

Nous avons pu étudier une céladonite (éch. n° 116) venant de Kaaden en Bohême, identique à celle du Mont Baldo près de Vérone. Elle est associée à de la dolomie (5,55 %) que l'on élimine par HCl 1 N. Après purification, cette céladonite se déshydrate entre :

15,30 — 100, 140° et perte de 8,37 % d'eau sur cuit
et 330,360 — 560, 600° et perte de 4,53 % d'eau sur cuit.

Les zones de déshydratation sont analogues; cependant la déshydratation de l'eau de constitution de cette céladonite commence à plus basse température que celle des glauconies.

Les rayons X permettent de confirmer l'analogie structurale entre la céladonite et la glauconie malgré une différence de facies.

Voici les listes d'écart réticulaire de la céladonite de Kaaden et de la glauconie de Puget qui est une des plus riches en raies (M. Sabatier) :

Glauconie de Puget n° 112		Céladonite de Kaaden n° 116	
10,2 Å	flou	10,3 Å	flou
4,7	apv		
4,54	F	4,54	F flou
4,33	P	4,37	P
4,29	P		
4,125	P	4,19	} flou
4,055	P	3,89	
3,64	flou		
3,35	F	3,345	flou
3,06	P flou	3,13	P
2,94	apv	3,04	F flou
2,875	P		
2,67	P		
2,55	flou		
2,45	P flou		
2,375	P flou		
2,27	P	2,28	flou
2,06	P		

Les diagrammes sont très voisins. Le nombre des raies est petit, ce qui indique une cristallisation peu développée. La présence importante de fer nuit d'ailleurs aussi beaucoup à la netteté des clichés.

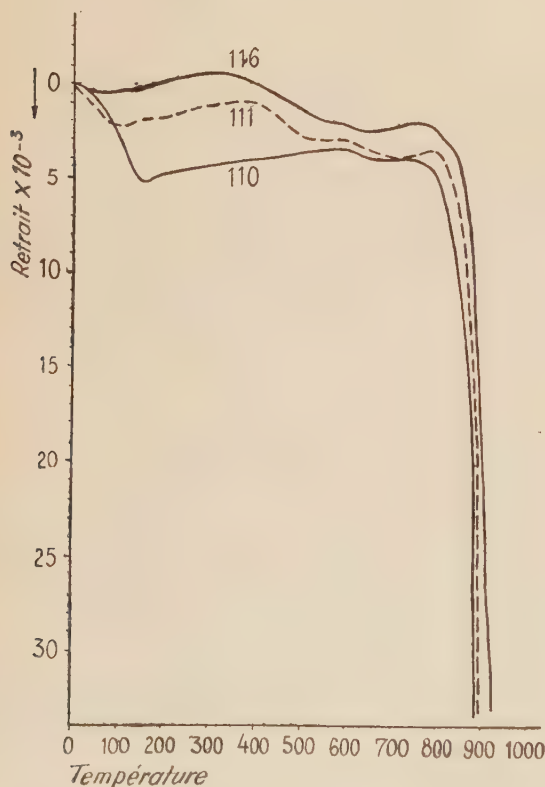


Fig. 36. — Dilatation-retrait de la glauconie.

Glauconie de Guise en grains : n° 111.
Glauconie de Villiers-sur-Mer écrasée : n° 110.
Céladonite de Kaaden : n° 116.

Le cliché de céladonite est plus mauvais, vraisemblablement à cause d'une teneur en fer plus importante. Les raies à 3,34 Å sont dues à la présence de traces de quartz. Les diagrammes sont voisins, ce qui confirme l'analogie structurale de ces minéraux.

Cette analogie est conservée dans les courbes de dilatation-retrait malgré la différence de facies.

Après un léger retrait correspondant au départ de l'eau de basse température, on enregistre une dilatation faible jusque vers 300°. La zone de déshydratation de l'eau de constitution est passée avec un retrait (350-550°) comme pour les glauconies bien cristallisées en grains. La légère anomalie vers 600° est aussi visible et le retrait dû au frittage se manifeste comme pour la glauconie à partir de 850° (voir courbe avec celles des glauconies).

La céladonite se présente donc par ses propriétés physiques et chimiques comme un minéral très proche de la glauconie. Nous n'avons pas pu malheureusement nous en procurer plusieurs échantillons. Étant donné que celui que nous avons étudié se déshydrate légèrement plus bas que la glauconie, nous nous réservons pour admettre l'identité minéralogique de ces deux variétés.

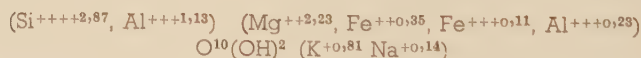
LA PHLOGOPITE

Le mica phlogopite constitue l'équivalent magnésien du mica muscovite. Il est le type des micas ayant une couche octaédrique type 3 Mg⁺⁺.

Nous avons étudié, dans ce chapitre, les phlogopites et les biotites qui possèdent des propriétés optiques voisines et vérifié si ces dénominations étaient bien choisies et s'il y avait lieu de les distinguer.

Nous avons étudié plusieurs échantillons qui peuvent être rapportés :

Soit à des phlogopites vraies, comme l'échantillon en gros cristaux hexagonaux jaune pâle n° 101, celui en plaques vert olive n° 102 et la « biotite » de Greenwood en lamelles parallélipédiques vert n° 103 dont voici la composition structurale :



Soit à des phlogopites substituées (Mg⁺⁺ par Fe⁺⁺) qui sont noires et dénommées dans les collections, « biotites ». Ces échantillons, s'ils sont peu substitués, cuisent crème (n° 104), sinon ils cuisent rouge noirâtre (n° 105).

Soit à des biotites vraies caractérisées par la substitution octaédrique 2 Mg⁺⁺, Al⁺⁺⁺ et 1-OH⁻ au lieu de 2. C'est le cas de la biotite de Saxe n° 106.

1° Étude de l'eau de constitution.

Le tableau n° 17 montre que la déshydratation des phlogopites et des biotites peu substituées est identique. L'échantillon n° 105 qui contient une quantité importante de fer fer-

TABLEAU XVII

DÉSHYDRATATION DE LA PHLOGOPITE

Échantillons	N ^o	Eau de basse température					Phlogopite β					Phlogopite α				
		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit
Phlogopite de Suisse	101	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 120	1 140	1 220	1 230	4,90
Phlogopite de Madagascar...	102	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 115	1 135	1 190	1 200	4,10
Biotite de Greenwood	103	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 085	1 125	1 175	1 220	4,84
Biotite de Finlande noire brunâtre	104	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 120	1 230	1 235	4,15
Biotite de Finlande noire fumée.	105	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 140	1 230	1 255	2,60
Biotite de Saxe extraite de la fuchsite.	106	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 010	1 085	1 140	—	2,28
Phlogopite de Madagascar broyée 30 h eau.	107	—	35	155	335	10,80	830	850	1 060	1 090	2,05	—	—	—	—	—
broyée 30 h SO ⁴ H ² 1N	108	—	20	72	160	10,57	880	920	1 130	1 155	4,16	—	—	—	—	—
broyée 30 h KOH 1N	109	—	25	170	285	9,77	490	585	695	730	3,29	—	—	—	—	—
Biotite de Saxe broyée 30 h à l'eau.	159	—	30	80	140	4,83	280	300	450	670	2,68	—	—	—	—	—

reux se déshydrate à une température légèrement supérieure aux autres échantillons. Cette augmentation correspond au meilleur enveloppement des ions Fe^{++} par les oxygènes.

La biotite de Saxe qui se déshydrate à plus basse température présente vraisemblablement des substitutions du genre Mg^{++} par Al^{+++} moins enveloppées. Cet échantillon correspondrait à la biotite vraie qui a une couche octaédrique théorique du type $Mg^2 Al$ et contient moitié moins d'eau que les autres micas.

L'examen de ces quelques échantillons montre que le terme biotite peut apporter des confusions. On y groupe tous les micas noirs, nous en avons trouvé et nous en verrons dans la suite, qui sont des muscovites substituées (Fe^{++} et même Mn^{+++}). Ceux que nous avons vus ci-dessus se rapportent à des phlogopites substituées Mg^{++} par Fe^{++} , dont l'une était une véritable phlogopite ferreuse. Dans ces conditions il nous semble plus rationnel de remplacer le terme de biotite par le nom du minéral type : muscovite ou phlogopite suivi du terme ferreux, ferrique, etc...

Ces nouvelles dénominations sont analogues aux changements de nomenclature proposés par Mlle Caillère pour les antigorites (magnésienne, nickelifère, etc...).

On aurait ainsi la phlogopite presque uniquement magnésienne. La phlogopite ferreuse dans laquelle la plus grande partie des cations de la couche octaédrique sont des ions Fe^{++} comme dans notre échantillon n° 105. Le terme de biotite serait réservé d'une façon stricte aux micas de type phlogopite (base 3 Mg^{++}) dans lesquels la couche octaédrique serait partiellement substituée Mg^2Al avec la compensation O^5 (OH) au lieu de O^4 (OH)² pour respecter la neutralité électrique de l'ensemble. Ces biotites sont caractérisées par une stabilité inférieure à celle des phlogopites, mais supérieure à celle de la muscovite car elles sont du type 3 Mg^{++} . Leur teneur en eau est moitié de celle des autres micas.

2^o Étude des altérations.

Étant donné l'intérêt résultant de l'étude des altérations de la muscovite, nous avons recherché si la phlogopite présentait des phénomènes analogues. Nous avons opéré, dans ce but, sur la phlogopite de Madagascar. Elle fut broyée à l'eau pure,

en solution sulfurique 1 N et en solution potassique 1 N. Tous ces traitements, comme dans le cas de la muscovite, abaissent notablement la zone de déshydratation. Le broyage à l'eau et en solution sulfurique diminue le début de déshydratation de plus de 200° et la fin de plus de 100°. Nous avons un phénomène analogue à celui présenté par la muscovite et formation d'un nouveau minéral que l'on peut dénommer phlogopite β par analogie.

L'action de la potasse est très particulière. Le début de déshydratation lente est amené vers 500° et la fin vers 700° . Cette diminution très grande de la zone de déshydratation $585-695^{\circ}$, au lieu de $1\ 135-1\ 190^{\circ}$, est difficile à interpréter. Elle peut cependant être rapprochée de l'action de KOH 1N sur le talc qui le transforme en antigorite. Il se produit ici un phénomène vraisemblablement analogue, d'autant plus que les réseaux du talc et de la phlogopite sont peu différents. Cependant, l'eau de constitution éliminée n'est pas différente de celle du mica, ce qui laisserait supposer qu'il n'y a pas eu hydratation des oxygènes des plans réticulaires $O^4(OH)^2$ comme dans le talc. On peut présumer que le résidu du réseau après attaque chimique en milieu KOH 1N est analogue à celui de l'antigorite. Sa zone de stabilité est d'ailleurs identique à celle de l'antigorite : $585-695^{\circ}$. Il y aurait peut-être lieu de distinguer cette variété par le terme γ .

Dans tous les cas, les broyages, outre les modifications des zones de déshydratation de l'eau de constitution, font apparaître un départ d'eau à basse température. Cette quantité d'eau (10 % environ) ne peut être attribuée uniquement à de l'eau adsorbée à la surface des cristallites.

On peut penser que, comme dans le cas de la muscovite, une partie de l'eau est fixée dans des failles se présentant suivant les plans de clivage.

La phlogopite broyée se présente sous forme d'un minéral argileux gris verdâtre très plastique. Nous n'avons pas trouvé personnellement d'échantillons naturels correspondant à cette phlogopite β comme dans le cas de la muscovite β .

On peut cependant distinguer, pour les phlogopites, deux variétés différentes comme pour la muscovite. La plus stable, la phlogopite α , se déshydrate entre 1 135° et 1 200°. L'autre, de faciès argileux, se décompose entre 900° et 1 100°. Le minéral formé par attaque ménagée en milieu alcalin n'est

pas encore défini. Une étude spéciale ultérieure serait nécessaire pour préciser ce point.

3° Étude dilatométrique.

Les courbes dilatométriques des phlogopites α sont analogues à celles des muscovites α . Elles sont caractérisées par une dilatation régulière jusqu'à 900° (parallèlement aux plans de clivage). Perpendiculairement aux plans de clivage on enregistre l'exfoliation dès 500°; celle-ci atteint son maximum vers 850°. On enregistre ensuite un début de frittage, bien que la déshydratation ne soit pas encore commencée.

Les courbes de dilatation-retrait des échantillons broyés à l'eau pure ou en solution alcaline sont analogues. Les courbes sont caractérisées par un retrait important à basse température correspondant au départ de l'eau d'adsorption. Ce retrait s'étale jusque vers 500°. On note ensuite, jusque vers 800°, un palier légèrement ascendant. Au-dessus de 800°

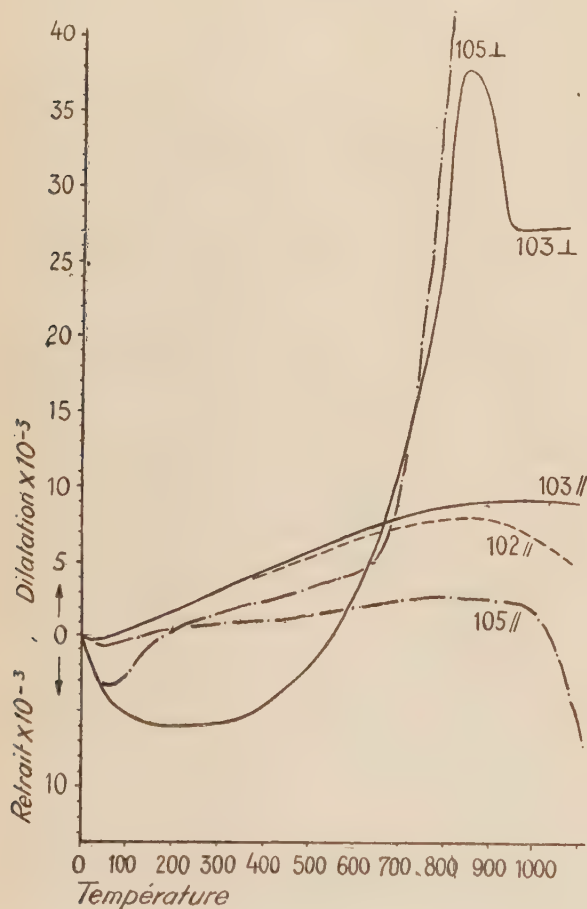


Fig. 37. — Dilatation-retrait de la phlogopite β .
Phlogopite de Madagascar : n° 102.
Phlogopite ferreuse de Finlande : n° 105.

débute un retrait qui s'accélère après 850° et devient si important qu'on ne peut plus le suivre. Nous nous trouvons à une température inférieure à celle de la déshydratation de l'échantillon broyé à l'eau pure n° 107 et supérieure à celle de l'échantillon broyé en solution alcaline n° 109. Pour ce dernier la zone de déshydratation ne modifie donc pas sensiblement le réseau. Nous retrouvons le phénomène observé déjà sur les muscovites β . Le frittage de l'échantillon au-dessus de 850° devient le principal facteur déterminant.

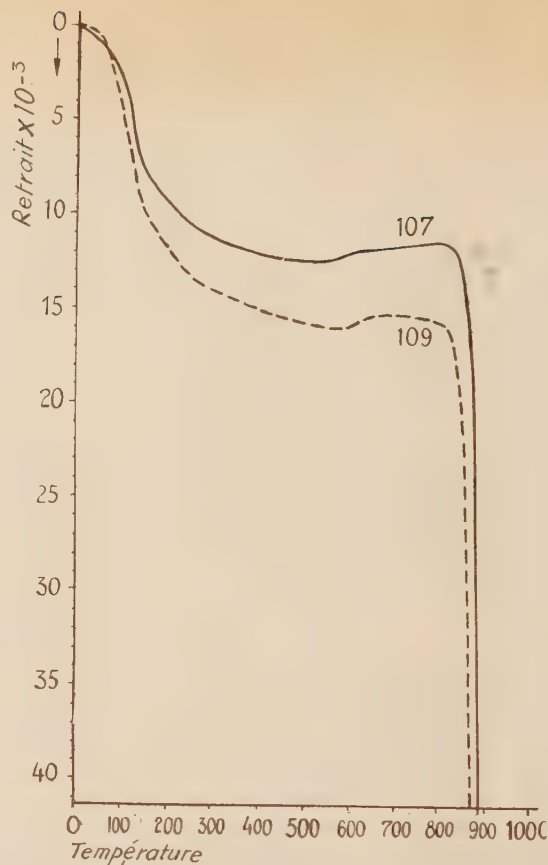


Fig. 38. — Dilatation-retrait de la phlogopite.
Phlogopite broyée à l'eau : n° 107.
Phlogopite broyée KOH 1 N : n° 109.

LA LÉPIDOLITE

La lépidolite est un mica lithinifère, rarement en gros cristaux, mais, le plus souvent, en paillettes accolées (n°s 135, 136) ou en masses microcristallines (n° 137) colorées presque toujours en rose par des traces de manganèse.

La symétrie de la couche octaédrique de ce mica le ramène au type phlogopite 3Mg^{++} bien qu'elle soit constituée d'ions Al^{+++} et Li^+ . Elle est de la forme $\text{Li}^{+3}\text{Al}^{+++3}$ équivalente à Mg^{++6} .

1° Étude de l'eau de constitution.

La déshydratation se fait en une seule fois à haute température, en moyenne entre 835 et 930°. La quantité d'eau évacuée est en général inférieure à la quantité théorique. Ce phénomène résulte de la substitution de $(\text{OH})^-$ par F^- . Cette substitution, que l'on observe pour tous les micas est très fréquente et peut devenir importante dans la lépidolite. Elle est en rapport avec la genèse de ce minéral que l'on rencontre en bordure des massifs anciens où les phénomènes pneumatolytiques sont très prononcés.

On peut remarquer que la stabilité de la lépidolite est légèrement supérieure à celle de la muscovite (785-905°). Il faut voir là l'influence de la symétrie du type 3Mg^{++} dans la couche octaédrique. Cependant, la présence dans cette couche d'ions trivalents et monovalents diminue la symétrie des liens valen-

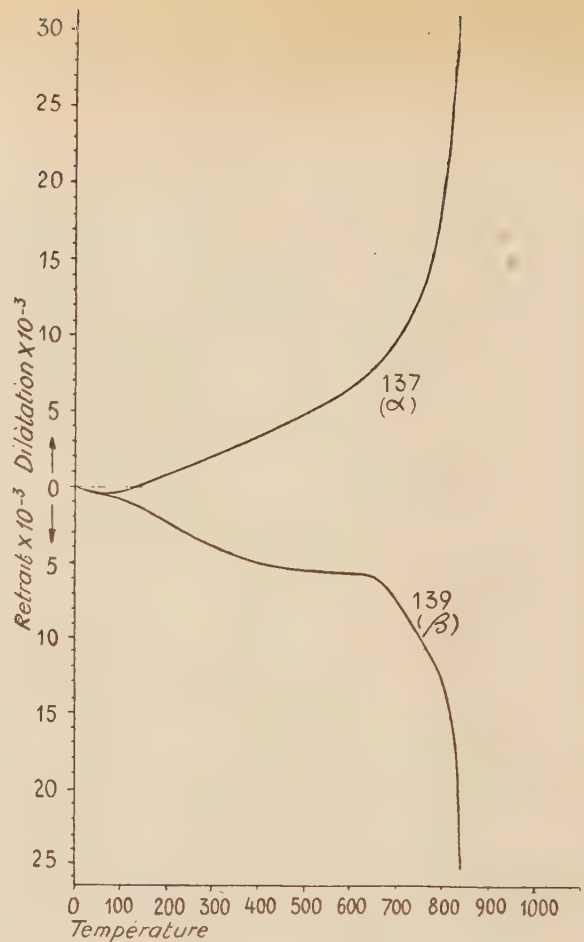
un faible crochet endothermique entre 850 et 1 000°. La lépidolite β présente un crochet endothermique faible et plus évasé entre 800 et 950°. La lépidolite altérée en milieu alcalin présente en outre un crochet évasé entre 600 et 700° et confirme les résultats donnés par la déshydratation. On remarque aussi l'amorce d'un crochet exothermique à 800° qui appuie la thèse du passage du minéral à 10 Å en un minéral à 7 Å.

4° Étude dilatométrique.

La courbe de dilatation-retrait de la lépidolite α massive rose de Chanteloube est analogue à celle de la pyrophyllite et de la muscovite. La dilatation se poursuit régulièrement jusque vers 600°. Elle s'accélère ensuite et devient rapide au delà de 750°. La courbe dilatométrique de l'échantillon broyé à l'eau montre l'analogie avec le type structural phlogopite. En effet, la courbe de la lépidolite β et celle de la phlogopite β sont analogues. On enregistre d'abord entre 0 et 400° un retrait progressif qui s'annule entre 400 et 650°. Le retrait recommence ensuite après 650° et devient très rapide au delà de 800°. Le frittage intervient alors d'une façon très importante car la lépidolite fond à basse température.

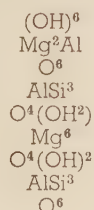
Fig. 39. — Dilatation-retrait de la lépidolite.

Lépidolite de Chanteloube : n° 137 (α).
Lépidolite broyée à l'eau : n° 139 (β).



GROUPE IV

Ce groupe est caractérisé par un double feuillet symétrique analogue à celui de la phlogopite, associé à un feuillet analogue à celui de la brucite dans lequel 1 Mg^{++} sur 3 est remplacé par Al^{+++} . Ce type de feuillet composé atteint 14 Å et constitue le clinochlore qui est le type des chlorites. Nos connaissances actuelles sur les chlorites sont encore fragmentaires malgré l'étude de M. Orcel. Il y aurait lieu de la reprendre en s'appuyant sur nos connaissances structurales. Notre étude va surtout porter sur le clinochlore dont la structure peut être schématisée ainsi :



LE CLINOCHLORE

Le clinochlore constitue la variété la plus abondante et la mieux connue des chlorites. Elle est la seule dont la structure soit bien connue.

Le clinochlore se présente en masses micacées cassantes, vert émeraude à vert noirâtre, en grands cristaux hexagonaux isolés ou accolés (nos 117, 119, 120), en petits cristaux hexagonaux (nos 118, 121, 122) ou en masses terreuses constituées de microcristaux accolés les uns aux autres (n° 123).

1° Étude de l'eau de constitution.

La déshydratation des chlorites est beaucoup plus complexe que celle des autres minéraux que nous avons étudiés jusqu'à présent. Ceux-ci se déshydrataient toujours en une

seule fois quels que soient l'emplacement et les propriétés respectives des hydroxydes contenus dans le réseau.

Ce cas s'observe sur les chlorites n^{os} 117 et 118 qui se déshydratent en une seule fois.

Les autres échantillons (n^{os} 119, 120-121, 122) confirment

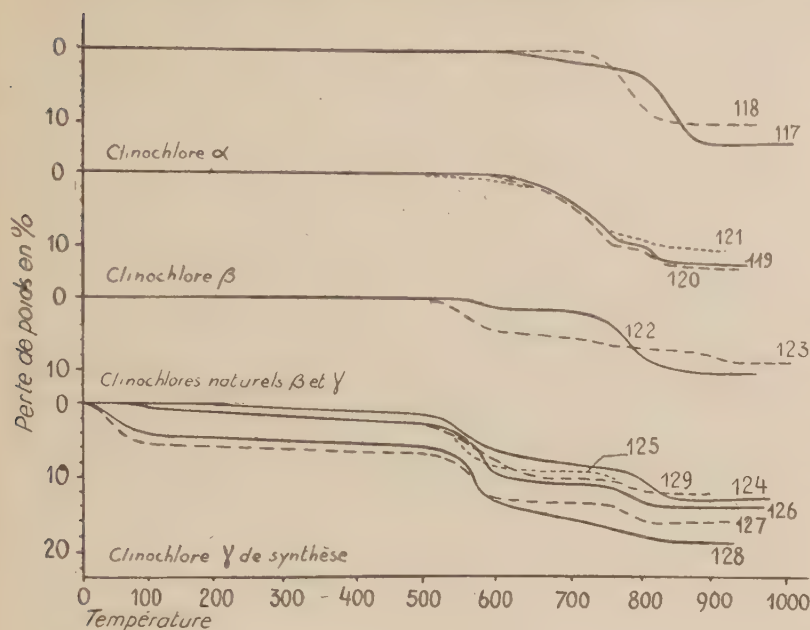


Fig. 40. — Déshydratation thermique des clinoclors.

deux zones de déshydratation et encore celles-ci sont respectivement 670-770 et 800-850 ou 550-590 et 800-860. Enfin, un échantillon (n^o 123) présente les trois départs d'eau. Ces départs multiples laissent penser que le feuillet brucite n'est pas très tenu au feuillet phlogopite. L'étude des altérations est alors du plus haut intérêt. Elle nous indiquera en effet l'indépendance relative pour la déshydratation des deux feuillets brucite et phlogopite malgré leur liaison électrique dans les cristaux ayant subi des dérangements mécaniques. On remarque en effet que les échantillons présentant un seul départ d'eau sont très compacts, difficilement clivables et en gros cristaux.

2^o Étude des altérations.

Nous avons tout d'abord recherché la possibilité de transformer l'échantillon n^o 117 qui présente un seul départ d'eau, en un échantillon analogue à ceux qui en présentent deux.

Un concassage suivi d'une pulvérisation grossière dans l'eau pendant 1 à 2 h y suffit. Le crochet à haute température correspond à la zone de déshydratation ancienne. L'élimination de 4,65 % d'eau sur cuit confirme qu'il s'agit de la décomposition du feuillet phlogopite. Ce résultat se retrouve exactement avec la chlorite n^o 118 qui, après broyage à l'eau, présente deux crochets.

Les premiers départs où s'échappent environ 8 à 11 % d'eau correspondent à la déshydratation du feuillet brucite. Ils se manifestent entre 540 et 600°, zone déjà observée sur les échantillons 122 et 123.

TABEAU XIX

ÉTUDE DU CLINOCHLORE ET DE SES ALTÉRATIONS : DÉSHYDRATATION

Échantillons	N ^o	Eau de basse température					Clinoclors γ				
		θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit	θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit
Clinoclors en plaques vertes.....	117	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlorite en petits cristaux hexagonaux.....	118	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Clinoclors de Chester (U.S.A.).....	119	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Clinoclors en plaques vertes.....	120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlorite du Saint-Gothard.....	121	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Clinoclors en microcristaux verts.....	122	—	—	—	—	—	—	550	592	605	1,28
Chlorite pennine en masse terreuse.....	123	—	—	—	—	—	505	540	585	615	5,16
Clinoclors n ^o 117 broyé à l'eau.....	124	—	—	—	—	—	505	540	590	615	11,05
Chlorite n ^o 118 broyée à l'eau.....	125	20	—	—	500	3,33	500	530	610	650	7,70
Clinoclors n ^o 120 broyé 12 h à l'eau.....	126	—	25	100	—	2,59	530	560	620	635	11,06
Clinoclors n ^o 120 broyé 12 h SO ⁴ H ² 1N.....	127	—	10	75	110	7,95	535	550	600	—	9,62
Clinoclors n ^o 120 broyé 12 h KOH 1N.....	128	—	10	70	105	7,25	505	560	610	—	11,00
Clinoclors n ^o 122 broyé à l'eau.....	129	50	—	—	500	3,63	520	530	590	685	8,41

Échantillons	N ^o	Clinoclors β					Clinoclors α					Chlorite Rapport	
		θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit	θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	Eau % cuit	Eau total	Eau brucite Eau phlogop.
Clinoclors en plaques vertes.....	117	—	—	—	—	—	640	820	900	920	14,70	14,70	0
Chlorite en petits cristaux hexagonaux.....	118	—	—	—	—	—	665	755	830	870	11,05	11,05	0
Clinoclors de Chester (U.S.A.).....	119	605	665	775	790	10,22	790	805	840	850	2,72	12,94	3,75
Clinoclors en plaques vertes.....	120	575	655	770	790	11,50	790	825	850	890	3,56	15,06	3,23
Chlorite du Saint-Gothard.....	121	595	700	755	—	8,45	—	755	870	910	2,97	11,42	2,80
Clinoclors en microcristaux verts.....	122	—	—	—	—	—	645	760	830	870	10,85	12,13	0,10
Chlorite pennine en masse terreuse.....	123	615	645	710	785	2,75	785	860	970	—	1,87	9,78	4,23
Clinoclors n ^o 117 broyé à l'eau.....	124	—	—	—	—	—	775	785	830	845	4,65	15,70	2,37
Chlorite n ^o 118 broyée à l'eau.....	125	—	—	—	—	—	650	735	825	—	3,45	11,15	1,94
Clinoclors n ^o 120 broyé 12 h à l'eau.....	126	—	—	—	—	—	792	805	845	870	3,29	14,35	3,36
Clinoclors n ^o 120 broyé 12 h SO ⁴ H ² 1N.....	127	—	—	—	—	—	—	780	825	—	2,50	12,12	3,85
Clinoclors n ^o 120 broyé 12 h KOH 1N.....	128	—	—	—	—	—	—	610	830	—	6,00	17,00	1,79
Clinoclors n ^o 122 broyé à l'eau.....	129	—	—	—	—	—	750	770	820	—	1,81	10,22	4,64

Les échantillons présentant deux crochets entre 800-850° et 670-770°, broyés à l'eau pure, en milieu ClH 1N ou KOH 1N deviennent analogues aux échantillons altérés précédents. Le crochet à haute température subsiste, le crochet à plus basse température glisse de la zone 670-770 à celle de 550-600 observée pour les autres échantillons. Il apparaît simultanément un départ d'eau à basse température résultant de la déshydratation des restes du réseau démoli par le broyage. Sur l'échantillon broyé en solution KOH 1N on relève un abaissement du début de déshydratation, la décomposition s'étale vers les basses températures. Un phénomène identique a été relevé sur la phlogopite qui, broyée en solution KOH 1N se déshydrate entre 585 et 695° alors qu'avec les autres réactifs elle se déshydrate entre 850 et 900° environ. La zone de déshydratation des hydroxydes du feuillet phlogopite du clinochlore correspond justement à cette zone de température. Il paraît donc logique d'admettre que le broyage et les attaques chimiques n'affectent que peu cette zone sauf, dans le cas de KOH où l'on relève une anomalie pour la phlogopite.

Si le second crochet est, dans l'ensemble, peu affecté par ces traitements, le premier est décalé d'une façon systématique de 100° environ vers les basses températures.

Les teneurs en eau libérée sont en général un peu inférieures. Dans le cas de broyage en solution KOH 1N, les deux départs se superposent ce qui explique que l'on trouve 6 % d'eau éliminée entre 610 et 830°. Une partie de l'eau du feuillet brucite se superpose à l'eau du feuillet phlogopite.

Le rapport des quantités d'eau évacuées au cours des deux départs est peu affecté cependant après broyage en solution SO_4H_2 1N, le feuillet phlogopite semble plus altéré que le feuillet brucite contrairement à ce que l'on aurait pu penser. On ne peut rien dire dans le cas de KOH, les deux départs se superposant.

Le décalage du premier départ permet d'interpréter les courbes de déshydratation complexes des échantillons 122 et 123.

L'échantillon 122 présente les zones de déshydratation du clinochlore vrai et du clinochlore le plus altéré. Il peut être considéré comme un clinochlore du premier type à un départ d'eau, partiellement altéré mais profondément ce qui est en rapport avec le facies de cet échantillon microcristallin.

L'échantillon 123 est plus complexe, il présente les trois zones de départ d'eau et présente les trois stades de stabilité et d'altération ménagée. Ce phénomène est aussi en relation avec son facies terreux.

Ceci nous indique que la stabilité du feuillet brucite est très influencée par les attaques mécaniques. Ceci se conçoit bien car il est peu retenu au feuillet phlogopite, une valence par 12 Si^{+++} ou 8 Si^{++++} et 4 Al^{+++} de la couche tétraédrique du feuillet mica. Il conserve ainsi en partie son individualité mais sa zone de déshydratation reste encore nettement supérieure à celle de la brucite.

Nous sommes amené à penser, dans ces conditions, que les échantillons naturels présentant deux crochets ont subi une altération très ménagée.

On peut, comme pour les autres minéraux et notamment les micas, distinguer deux variétés. La variété stable ne présentant qu'un seul départ d'eau correspondrait à la variété α . La variété la moins stable, avec deux départs d'eau, respectivement à 550-610° et 880-840°, correspondra à la variété γ . Les échantillons naturels présentant deux départs à 650-770° et 820-870° constitueront la variété β qui est bien distincte des deux précédentes. Ces trois variétés cependant

découlent les unes des autres par des imperfections ou des dérangements mécaniques de la structure.

Cette distinction permet de lever une partie du voile qui entoure les chlorites. Il aurait été nécessaire de poursuivre et étendre cette étude aux différentes variétés de chlorites. Peut-être aurait-on pu faire apparaître une filiation analogue à celle existant entre les différentes variétés de micas. Nous n'avons malheureusement pu le faire faute d'échantillon.

3° Étude thermique différentielle.

L'analyse thermique confirme pleinement les résultats fournis par la déshydratométrie. On observe, pour les minéraux présentant un départ d'eau de constitution (type α), après un léger crochet à basse température, un fort crochet endothermique entre 700 et 870°, d'amplitude maximum vers 830°. Ce crochet, correspondant au départ de l'eau de constitution, est suivi d'un faible crochet exothermique entre 870 et 900°. Un tel crochet exothermique suivant immédiatement la déshydratation se retrouve sur plusieurs autres minéraux magnésiens, telle l'antigorite α .

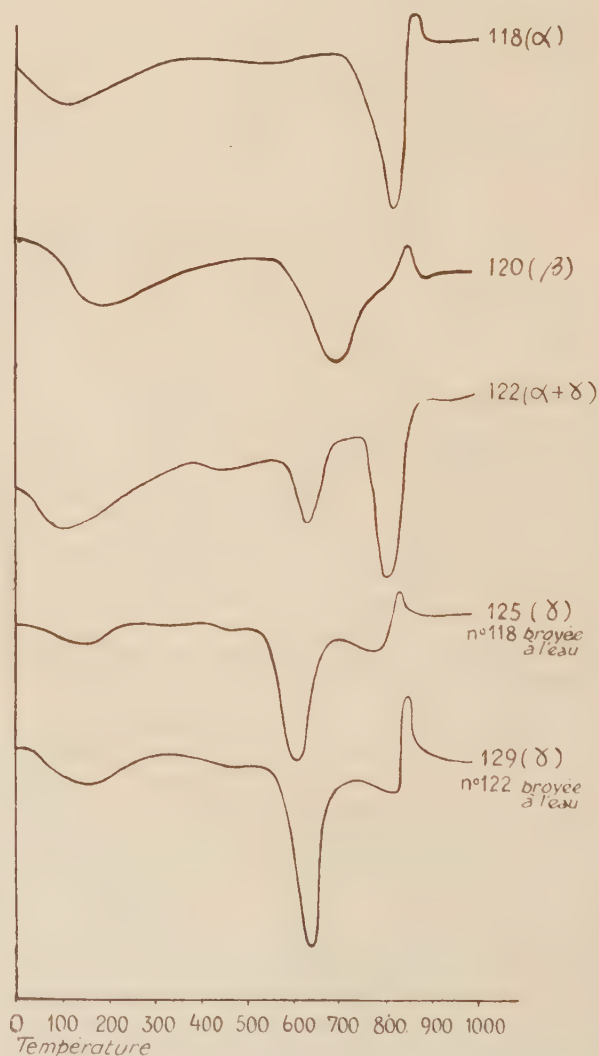


Fig. 41. — Analyse thermique différentielle du clinochlore.

Les clinochlores des types β et γ présentent deux départs d'eau et deux crochets endothermiques.

Les échantillons de clinochlore β présentent un crochet endothermique s'étalant de 550 à 850°, avec un point d'inflexion vers 750°. Un crochet exothermique d'amplitude maximum à 850° environ suit immédiatement.

Les échantillons broyés, tous du type γ , donnent des courbes très caractéristiques qu'il serait difficile d'interpréter si l'on ne connaissait pas les courbes de perte de poids. En effet, à un crochet très faible à basse température succède un fort crochet endothermique entre 550 et 700°, d'amplitude maximum vers 620-640° (déshydratation du feuillet brucite). On relève ensuite un très faible crochet endothermique (déshydratation du feuillet phlogopite suivi d'un crochet exothermique important entre 850 et 900°).

On peut remarquer, comme pour les antigorites, que le broyage n'a pas altéré la zone où se manifeste le crochet exothermique, mais celui-ci se trouve toujours nettement amplifié.

Alors que le dédoublement de la déshydratation était net sur les courbes de pertes de poids et qu'il était possible de suivre la filiation entre les échantillons des types que nous avons définis α , β , γ , celui-ci est très masqué sur les courbes d'analyse thermique. Ce point nous montre la supériorité de la méthode de comparaison des courbes de pertes de poids à celle de l'analyse thermique.

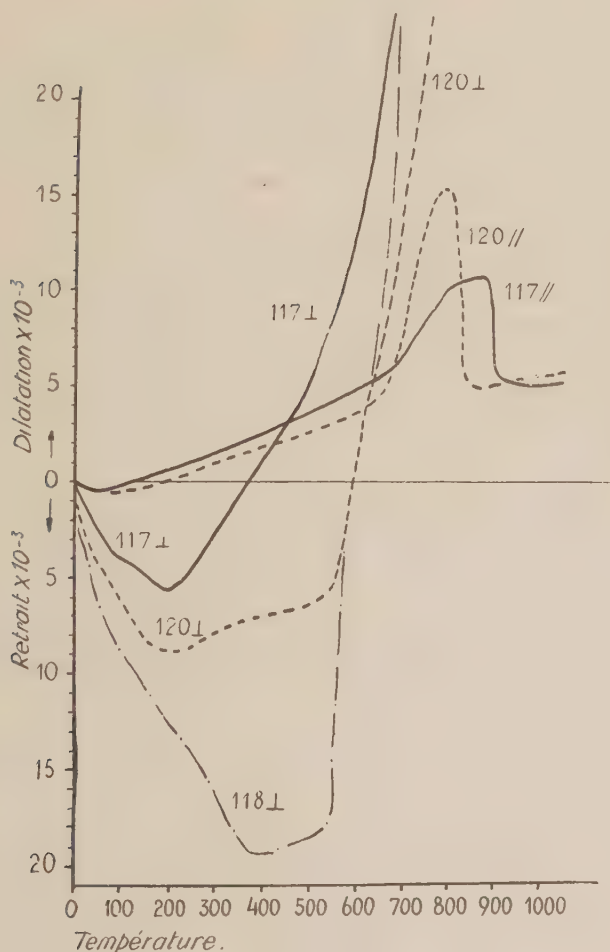


Fig. 42.

Clinochlore α : n° 117.
Chlorite α : n° 118.
Clinochlore β : n° 120.

4° Étude dilatométrique.

L'examen d'échantillons naturels de clinochlores des types α et β indique une similitude très grande des courbes dilatométriques. Celles-ci, mesurées parallèlement aux plans de clivage facile sont caractérisées par une faible dilatation entre 0 et 700°. On enregistre ensuite une brusque dilatation qui passe par un maximum aplati entre 800 et 900° pour le type α n° 117. Après 900° et un retrait aussi brusque que cette dilatation soudaine, la dilatation thermique se poursuit régulièrement.

L'échantillon β n° 120 présente sa dilatation brutale à 700°, celle-ci passe par un maximum aigu vers 800° et le retrait s'amorce à 850°, ensuite la dilatation thermique se poursuit régulièrement.

Les dilatations mesurées perpendiculairement aux plans de clivage sont toutes marquées par une exfoliation importante au delà de 500°. Celle-ci se ralentit vers 850°.

Ainsi, que le clinochlore appartienne au type α ou au type β , sa courbe dilatométrique est voisine, ce qui confirme l'importance primordiale du facies. La brusque dilatation, suivie du retrait, semble être due à l'exfoliation des feuillets, principalement des feuillets brucitiques. Il peut s'y ajouter aussi l'influence du MgO libéré par la déshydratation qui a un grand coefficient de dilatation car le retrait se manifeste ensuite en même temps que le crochet exothermique des courbes d'analyse thermique. Ce crochet exothermique correspond à une recristallisation et à la disparition de MgO libre qui passe sous forme de silicate.

Les courbes de dilatation-retrait des échantillons broyés γ présentent une forme analogue aux précédentes. La dilatation reste pratiquement nulle entre 0 et 550°. Aucun retrait à basse température ne peut être rattaché au départ de l'eau d'adsorption. Une brusque dilatation se manifeste entre 550 et 730° d'amplitude maximum entre 600 et 700°. Elle est suivie après 730° d'un fort retrait qui se poursuit avec le frittage.

La dilatation brusque après 550° correspond bien comme dans les types α et β à la déshydratation du feuillet brucite et à l'apparition de MgO libre. Le phénomène n'est pas réversible au refroidissement, il ne peut donc être interprété par la transformation quartz $\beta \rightleftharpoons$ quartz α à 575°.

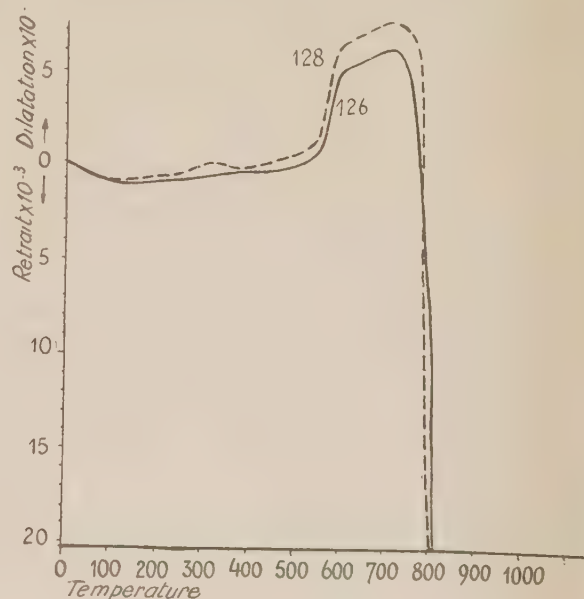


Fig. 43.

Clinochlore 120 broyé à l'eau : n° 126 (γ).
Clinochlore 120 broyé KOH 1N : n° 128 (γ).

TROISIÈME PARTIE

CONCLUSIONS ET APPLICATIONS

CONCLUSIONS RAPPORTÉES A LA STRUCTURE

Étude de la déshydratation.

(Eau de constitution)

La température de début de déshydratation d'un minéral correspond à la température au-dessus de laquelle l'équilibre entre les forces réciproques d'attraction des ions constituant le réseau est rompu. On peut considérer qu'à ce moment les oscillations réciproques des atomes sont telles que l'équilibre des forces n'est plus respecté d'où le départ des ions sous forme de molécules si celles-ci sont à l'état de vapeur à cette température. C'est le cas des hydroxyles qui donnent de l'eau dont la pression de vapeur aux températures observées est très élevée. L'examen des températures de début de déshydratation permet donc d'évaluer et de comparer les stabilités des réseaux. Pratiquement, il est plus commode de considérer les zones de déshydratation rapides plus faciles à déterminer et qui permettent les mêmes études comparatives.

Les minéraux phylliteux qui possèdent des structures analogues et bien définies nous permettent de tirer des conclusions tout au moins de première approximation sur l'influence de la structure sur la stabilité.

L'ensemble des résultats concernant la déshydratation des principaux minéraux phylliteux peut être groupé ainsi :

Minéraux alumineux type 2 Al^{+++} .

Muscovite α	765, 785 — 905, 940
Pyrophyllite α	640, 690 — 780, 850
Kaolinite	430, 490 — 570, 730

Minéraux magnésiens type 3 Mg^{++} .

Phlogopite α	1 120, 1 140 — 1 210, 1 230
Talc α	900, 925 — 1 010, 1 030
Antigorite « β ».....	590, 665 — 750, 800

Ce simple tableau permet de distinguer différents facteurs de la stabilité.

1° Influence du type de feuillet.

Si l'on conserve toutes choses égales, c'est-à-dire mêmes ions et même symétrie dans la couche octaédrique, la stabilité croît lorsque la symétrie même du feuillet croît.

Ainsi les températures des zones de déshydratation suivent l'ordre croissant suivant : feuillet dissymétrique type kaolinite, feuillet symétrique type pyrophyllite, feuillet plus symétrique type mica.

Si l'on admet que la zone de température en degrés centigrades de la déshydratation rapide du minéral à 7 Å est égale à 1, celle du minéral à 10 Å type talc, varie de 1,30 à 1,40 et celle du minéral à 10 Å type mica de 1,60 à 1,70. La variation résulte du passage du type de liaison octaédrique 2 Al^{+++} à 3 Mg^{++} .

2° Influence des ions et de leur symétrie dans la couche octaédrique.

A type de feuillet identique, les minéraux magnésiens sont plus stables que les minéraux alumineux. Ainsi qu'on pourra le vérifier par la suite, cette différence ne provient pas tant de la différence de grosseur des ions que de la symétrie de leur répartition dans la couche octaédrique.

La couche octaédrique comprend six emplacements virtuels par maille élémentaire, qui peuvent être occupés par des cations. L'équilibre des charges électriques dans ces types de réseau laisse douze charges positives pour ces cations. Ce qui conduit à deux types distincts de symétrie.

a) Type 3 Mg^{++} .

Si l'on considère des ions bivalents, les six emplacements libres sont utilisés. Tous les liens valenciels reliant ces cations aux hydroxyles par exemple sont équivalents et symétriques.

b) Type 2 Al^{+++} .

L'utilisation d'ions trivalents dans la couche octaédrique ne permet plus d'utiliser les six emplacements libres, deux restent inutilisés. Dans ce cas, la symétrie des liens valenciels n'est plus parfaite et il apparaît des liaisons cations-hydroxyles plus faibles.

L'étude chimique structurale des minéraux phylliteux nous a montré que ceux-ci appartiennent à l'un ou à l'autre type de structure et ne s'en écartent que très peu.

Si la majorité des ions sont bivalents, l'organisation de la couche octaédrique est du type 3 Mg^{++} . La petite quantité d'ions trivalents occupe la place des Mg^{++} et l'excès de charge est compensé par une substitution partielle dans la couche tétraédrique du type Si^{++++} par Al^{+++} . Réciproquement, si la majorité des ions sont trivalents, l'organisation est du type 2 Al^{+++} .

La symétrie des liens valenciels est comme dans le cas du type de feuillet un facteur de stabilité. Les minéraux de type 3 Mg^{++} seront plus stables que les minéraux équivalents de type 2 Al^{+++} .

Cette augmentation de la stabilité calculée sur les zones de déshydratation rapide exprimées en degrés centigrades est de l'ordre de 1,35 à 1,45 lors du passage du type 2 Al^{+++} au type 3 Mg^{++} .

3° Influence du volume des cations situés dans la couche octaédrique.

Les perturbations causées par les substitutions sur la zone de déshydratation confirment l'influence du volume des ions. L'examen des substitutions dans la couche octaédrique est le plus facile et les conclusions sont, ainsi que nous le vérifierons, applicables aux substitutions de la couche tétraédrique. L'élément de base du réseau des minéraux phylliteux est constitué par le feuillet Si^2O^6 . Ce feuillet, constitué

de tétraèdres SiO_4 , de 2,55 Å d'arête, fixe l'arrangement géométrique de la couche octaédrique et la grandeur des arêtes des octaèdres : 2,55 Å. Les cations de la couche octaédrique se trouvent enveloppés par six oxygènes répartis aux sommets d'un octaèdre. On peut donc concevoir que, outre les conditions de neutralité électrique de l'ensemble du réseau, des relations géométriques vont conditionner la stabilité.

Étant donné nos connaissances actuelles sur les ions, principalement sur leur déformabilité, nous ne pourrions tirer que des conclusions qualitatives. Entre les six oxygènes existe un vide qui est de l'ordre de 3,3 Å³ où se place le cation. Suivant l'importance de sa déformabilité et de son volume propre, l'ion ne sera pas bien enveloppé par les oxygènes, sera exactement enveloppé ou ne pourra être enveloppé qu'en distordant l'octaèdre. A ces trois cas correspondent des variations de stabilité. La stabilité maximum est obtenue lorsque l'ion central est exactement enveloppé par les six oxygènes.

Le volume du vide central compris entre les six oxygènes répartis au sommet de l'octaèdre correspond à une sphère dont le rayon serait de 0,92 Å. Ce cas extrême supposerait un ion de déformabilité pratiquement infini. Tous les ions dont le rayon est supérieur à 0,92 Å n'ont pas de chance d'être dans le réseau sous cette forme car leur introduction dans la couche octaédrique ne serait possible qu'après une distorsion qui abaisserait considérablement la stabilité et pratiquement, éliminerait la formation d'un tel minéral.

Les ions bivalents que l'on peut envisager dans le type 3 Mg^{++} sont les suivants :

Gl^{++}	= 0,34 Å
Mg^{++}	= 0,78 Å
Ni^{++}	= 0,78 Å
Co^{++}	= 0,82 Å
Fe^{++}	= 0,83 Å
Mn^{++}	= 0,91 Å

Un minéral phylliteux à base de beryllium n'est pas connu, mais s'il existe on peut présumer qu'il sera peu stable et se déshydratera à une température nettement inférieure à celle de l'équivalent magnésien.

Les minéraux phylliteux magnésiens sont nombreux, nous en avons vu quelques-uns dans la première partie de ce travail.

Les minéraux nickelifères sont rares mais existent et se déshydratent bien à des températures analogues à celles de leurs équivalents magnésiens, ce qui confirme nos conclusions sur la stabilité (antigorites nickelifères).

Les minéraux phylliteux au cobalt ne sont pas connus à l'état naturel, mais il a été fait mention qu'une kaolinite au cobalt aurait été préparée artificiellement. La grosseur de l'ion Co^{++} n'exclut pas la possibilité de trouver des minéraux au cobalt. Leur stabilité sera voisine de leur équivalent magnésien et dépendra de la déformabilité de l'ion Co^{++} (encore inconnue).

Les équivalents ferreux existent, nous en avons rencontré (phlogopite ferreuse). L'augmentation légère de la stabilité par rapport au minéral magnésien indique que l'ion étant plus gros, pour être mieux enveloppé sa déformabilité doit être plus grande.

Les minéraux phylliteux au manganèse Mn^{++} sont rares, nous en verrons dans la suite. Étant donné que l'ion Mn^{++} est très voisin du maximum théorique, on peut penser que le réseau sera légèrement distordu, car la déformabilité vrai-

semblablement sera insuffisante. La stabilité serait donc diminuée, ce qui est vérifié (manganophyllite).

La couche octaédrique peut être constituée d'ions trivalents suivant le type 2 Al^{+++} . On peut relever dans ce cas :

Al^{+++}	= 0,50 Å (0,54 Å)
Cr^{+++}	= 0,65 Å
Fe^{+++}	= 0,67 Å
Mn^{+++}	= 0,70 Å

La déformabilité des ions trivalents est beaucoup plus faible que celle des ions bivalents car la charge est accrue et le rayon plus petit, ce qui augmente beaucoup le potentiel de surface. L'expérience nous indique que le passage du composé alumineux au composé ferrique s'accompagne d'une diminution sensible de la stabilité. On en déduit que les minéraux au chrome Cr^{+++} sont possibles et auront une stabilité intermédiaire. Les minéraux au chrome sont très rares, nous avons pu cependant en étudier quelques-uns qui confirment cette hypothèse (fuchsite, chromocro, wolchonskoïte).

Il n'a pas encore été fait mention de minéraux phylliteux renfermant Mn^{+++} . S'il en existe (nous en avons trouvé un : mica de Mesvres) leur stabilité sera analogue à celle du minéral équivalent ferrique ou légèrement inférieure et donc très inférieure à celle de l'équivalent magnésien. C'est bien ce que l'on vérifie.

Il existe souvent, comme nous l'avons relevé au cours de ce travail, des substitutions d'ions de valences différentes. Dans l'organisation du type 3 Mg^{++} l'introduction d'ions Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} diminuera la stabilité car ces ions sont moins bien entourés et peu déformables. Dans un réseau de type 2 Al^{+++} l'introduction de Mg^{++} , Ni^{++} , Fe^{++} renforcera la stabilité pour les raisons inverses. Ces variations de stabilité proviennent alors uniquement de la compacité de la couche octaédrique et non de la symétrie des liens valenciels car l'organisation reste ce qu'elle était : ordre 2 ou 3 suivant le cas.

Une étude analogue peut être faite sur les substitutions possibles dans la couche tétraédrique. Le volume du vide entre les quatre oxygènes répartis aux sommets du tétraèdre est de 0,8 Å³ environ ce qui correspond à une sphère de 0,52 Å de rayon. Donc l'ion le plus déformable ne pourra excéder 0,52 Å de rayon pour rentrer dans le réseau sans le distordre.

Les ions possibles sont :

Si^{++++}	= 0,40 Å
Ge^{++++}	= 0,44 Å
Mn^{++++}	= 0,52 Å

Les ions Ti^{++++} = 0,64 Å s'ils existent ne pourront se trouver que dans la couche octaédrique et c'est en effet ce que l'on confirme en général. Les composés phylliteux au germanium sont inconnus mais théoriquement possibles et leur stabilité serait voisine de celle des composés siliceux. Les composés au manganèse devraient être pratiquement impossibles, en fait d'ailleurs on n'en connaît pas. Mais, par contre, la substitution de Si^{++++} par Al^{+++} de 0,54 Å de rayon environ est très courante bien que cette grandeur soit à la limite des possibilités d'encombrement. De même il a été signalé et nous serons obligés de l'admettre dans un cas ultérieur que Fe^{+++} de 0,67 Å de rayon peut remplacer Si^{++++} . On vérifie d'ailleurs dans ce cas une diminution notable de la stabilité consécutive à la distorsion du réseau.

Les conclusions que l'on peut actuellement tirer sur l'influence de la grosseur des ions sur la stabilité restent intuitives

et doivent être soumises à l'expérience car les données que nous possédons sur la déformabilité des ions sont encore trop fragmentaires.

Ces conclusions concernant la stabilité (fonctions du type structural, de la symétrie octaédrique et de la grosseur des cations octaédriques) permettent cependant l'étude de divers minéraux.

C'est ainsi que nous les avons appliquées pour mettre en évidence l'appartenance de certains minéraux au groupe des minéraux phylliteux et déterminer leur structure et leur variété.

Outre l'intérêt théorique de cette recherche appliquée aux minéraux rares tels que :

- la fuchsite;
- les pinites;
- les micas contenant Mn^{+++} ;
- la manganophyllite;
- le chrome-ocre;
- la wolchonskoïte.

s'ajoute un intérêt pratique lorsque celle-ci est appliquée aux argiles des marnes par exemple, qui sont la base des industries des ciments et de la céramique lourde (briques et tuiles).

CONCLUSION SUR LES EAUX RETENUES A BASSE TEMPÉRATURE

Comme nous l'avons déjà vu ces eaux peuvent être réunies en plusieurs groupes : eau d'adsorption, eau zéolitique, etc.

Les courbes de déshydratation thermique ne permettent pas de distinguer ces variétés. Elles indiquent seulement la quantité totale d'eau libérée à basse température. Nous avons voulu vérifier si les courbes donnant la quantité d'eau retenue dans des atmosphères d'humidité contrôlée permettraient de faire la distinction. Les courbes sont toutes analogues. Cependant on peut distinguer l'eau d'adsorption superficielle des eaux zéolitique et d'interposition.

L'eau d'adsorption retenue à la surface des cristaux est faible aux humidités normales et ne croît qu'au delà de 70 % d'humidité relative (voir courbe du kaolin naturel).

Le broyage développe la surface par l'augmentation de la finesse mais surtout fissure et fait apparaître dans le cristal des failles qui sont plus ou moins accessibles à l'eau. L'eau d'interposition est retenue par préférence dès les premiers pourcentages d'humidité (voir kaolin broyé, muscovites β , glauconie).

L'eau zéolitique qui se situe entre les feuillets ouverts et possède une place définie dans le réseau est retenue aussi par préférence dès les premiers pourcentages d'humidité. Elle jouit de la même propriété que l'eau d'interposition, ce qui est logique, car elles sont analogues; l'une a une place définie dans le réseau, l'autre une place variable dépendant des fissures présentes.

L'examen de ces courbes d'hydratation en atmosphère contrôlée n'est donc pas aussi intéressant qu'on aurait pu le penser. Cependant, il permet d'assurer que les minéraux à feuillets compacts fermés présentant un départ d'eau important à basse température ont une surface interne due à des fissures et que l'eau d'adsorption, retenue à la surface extérieure des grains, reste faible dans les atmosphères inférieures à 70 % d'humidité relative à 20°. De même, les échantillons argileux laissés à l'air libre se mettent en équilibre avec l'atmosphère ambiante et atteignent un état parfaitement défini qui se situe sur les courbes aux environs de 50 %

d'humidité relative. La dénomination échantillon séché à l'air libre est de ce fait justifiée et plus intéressante que celle d'échantillon séché à l'étuve à 110°.

CONCLUSIONS SUR LES PHÉNOMÈNES D'ALTÉRATION

L'étude systématique des altérations sur les minéraux phylliteux nous a permis de montrer l'existence de variétés encore inconnues et d'interpréter l'existence et l'origine de variétés connues. Il nous a été possible, de même, de montrer la souche commune de minéraux actuellement séparés. Cette étude importante nous a permis d'approfondir et de préciser nos connaissances sur l'ensemble des minéraux argileux. Elle a montré que pratiquement tous les minéraux phylliteux peuvent présenter le faciès argileux et qu'alors tous sont plastiques, mais certaines de leurs propriétés physiques sont modifiées. Aussi, nous avons été amenés, dans presque tous les cas où l'on ne connaissait actuellement qu'un minéral, à en distinguer deux et parfois trois, qui sont caractéristiques, définis, communs sur un point : l'espèce, et différents par leurs propriétés physiques. Nous avons adopté dans ce travail la dénomination α pour les minéraux les plus stables et β et γ pour les variétés altérées. Cette systématique n'a pas été respectée pour les antigorites déjà partagées en α et β , pour lesquelles nous avons conservé les appellations admises pour ne pas créer de confusion. Mais, il serait souhaitable, la systématique et les conclusions de ce travail admises par tous, de modifier ces dénominations anciennes (il suffirait de les interchanger).

Il est cependant nécessaire avant tout, de souligner les deux caractères différents des altérations consécutives au broyage.

L'altération peut, en effet, être uniquement d'ordre physique; elle peut, plus rarement, se doubler d'une altération chimique profonde.

a) Les altérations de caractère physique.

Toutes les altérations sont d'abord d'ordre physique et la plupart se bornent à ce stade. Les minéraux altérés de ce type sont constitués de microcristaux (quelques μ) provenant d'une destruction mécanique de macrocristaux (muscovite β par exemple). Les échantillons en voie de formation (glauconies, pinites) présentent les mêmes propriétés que les minéraux en voie de décomposition. Il était intéressant de mettre en évidence que la nature passe par un stade intermédiaire dans les deux sens.

Ainsi que nous avons pu le vérifier sur plusieurs variétés, les clichés X des minéraux β et des minéraux α dont ils proviennent sont analogues. Tout au plus peut-on remarquer quelques variations dans les intensités relatives des raies, qui peuvent s'interpréter par l'existence d'orientations privilégiées sur les minéraux, α par exemple.

Le minéral d'altération physique β a conservé la composition chimique et les propriétés qui en découlent, du minéral α . Il s'en différencie par une zone de stabilité différente mais parfaitement définie pour chaque espèce. Nous avons voulu vérifier s'il y avait saut brusque ou dégradation progressive d'une zone à l'autre. Nous avons étudié à cet effet des lots de matières de diverses grosseurs de grains fractionnés par sédimentation à partir d'une muscovite α broyée à l'eau. Cet examen de lots compris entre 20 et 50 μ , 15 et 20, 10 et 15, 5 et 10, 1 et 2,5 et inférieur à 1 μ n'ont malheureusement

pas permis d'en tirer les éclaircissements qu'on en attendait. Les courbes sont mauvaises et les paliers caractéristiques estompés par la superposition de la déshydratation d'hydroxyde, des variétés α et β de la muscovite et peut-être de fragments de réseaux scindés et hydrolysés (comme dans le cas que nous avons rencontré pour la lépidolite la pyrophyllite et le talc). Il semble cependant qu'il y ait possibilité d'une dégradation nuancée entre la variété α et la variété β . Néanmoins les zones de déshydratation de la variété macrocristalline non altérée type α et de la variété altérée du type β qui représente le stade d'altération ultime avant la destruction du réseau, sont toujours parfaitement définies.

L'exemple le plus démonstratif à ce sujet est celui des muscovites en petits cristaux renfermant les types α et β . Les cristaux contiennent conjointement le minéral α et le minéral altéré β de stabilité moindre. De tels minéraux présentant le stade de transition sont rares.

L'étude des minéraux de synthèse montre que le broyage en milieu aqueux neutre ou acide (1 N) conduit au même résultat. Il n'en est pas de même en milieu alcalin (nous y reviendrons dans la suite). Le broyage à sec, par contre, détruit, dans tous les cas, la structure. Les résidus plus ou moins amorphisés du réseau primitif se déshydratent à basse température. On observe d'ailleurs avec tous les minéraux β un départ d'eau à basse température résultant d'une amorphisation partielle et d'eau retenue dans les failles de clivage. Le broyage poussé dans l'eau conduit de même à la destruction du réseau. Sur ces bases, la déshydratation d'un minéral phylliteux se présente ainsi : le minéral α se déshydrate dans une certaine zone de température, par broyage, il donne la variété β qui se déshydrate dans une zone de température plus basse. Si le broyage est prolongé la déshydratation se fait uniquement à basse température et l'eau de constitution s'assimile à l'eau d'adsorption.

L'interprétation de la diminution de stabilité concomitante à la diminution de la taille des cristaux est délicate. Elle résulte de plusieurs phénomènes. Tout d'abord de la possibilité pour les molécules d'eau résultant de la recombinaison des hydroxyles libérés, de s'échapper du réseau. La diffusion des molécules d'eau est évidemment facilitée dans les petits cristaux. De même les liaisons interioniques dont dépend la stabilité du réseau sont perturbées par le broyage.

On peut en effet remarquer que les liaisons des ions situés à la surface ou près de la surface du réseau sont très différentes de celles de ces mêmes ions situés loin de la surface et parfaitement entourés.

L'influence de cette perturbation décroît d'ailleurs très vite dès que l'on s'éloigne du bord du cristal.

Le broyage d'un cristal a une action mécanique double. Il fragmente le gros cristal en plus petits, ceux-ci en plus tenus et ainsi de suite. A tous les moments et donc à celui où on arrête le broyage, les cristaux sont plus ou moins éclatés, fissurés. Alors que le cristal de départ pouvait être admis comme homogène dans sa masse, les petits cristaux auxquels on aboutit sont constitués d'une multitude de cristallites accolés. Les plans de clivage sont particulièrement actifs dans cette fragmentation interne. On conçoit ainsi que des surfaces très importantes, sans rapport avec celle du cristal visible, soient formées. Ces clivages internes doivent faciliter grandement le cheminement et la diffusion des molécules d'eau dans le cristal et donc favoriser leur expulsion. De même le nombre des ions dont les liaisons sont perturbées devient ainsi très vite important. D'autant plus que la perturbation se propage en profondeur d'une façon périodique mais d'ailleurs vite amortie. Lorsque l'agitation thermique accentue

les perturbations on conçoit que la stabilité du réseau soit différente de ce qu'elle est pour un gros cristal et inférieure.

Cette interprétation permet de comprendre pourquoi la déshydratation se stabilise en deux zones définies. En effet les forces de liaisons dont dépend la stabilité sont de deux types : ou celles des ions entourés de toute part ou celles des ions situés en surface. Ces deux types de forces de liaisons sont parfaitement définies et différents. On conçoit donc que les minéraux dans lesquels les liaisons sont du premier type appartiennent à une variété et que ceux où les liaisons sont en majorité, celles du second, appartiennent à une autre variété. L'expérience nous a même confirmé que la coexistence des deux types de liaison dans un même cristal existe et que suivant la prépondérance de l'une ou de l'autre dans une partie du cristal, celle-ci se déshydrate séparément dans la zone de stabilité correspondant à son type de liaison (muscovite $\alpha - \beta$).

Cette interprétation présente en outre l'avantage de ne pas exclure la possibilité d'une dégradation entre les deux zones caractéristiques. En effet la diffusion suit vraisemblablement la taille et la fissuration interne des cristallites.

b) Les altérations de caractère chimique.

L'altération physique étant toujours présente, le séjour prolongé dans des milieux électrolytiques plus ou moins agressifs, peut créer une altération chimique.

De petites quantités de minéral sont toujours attaquées. On peut vérifier ainsi la présence de SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , dans les eaux de broyage laissées au repos. Mais cette action est très limitée.

Certains agrégats comme la potasse conduisent à des transformations profondes. La composition chimique du minéral résultant du broyage est différente de celle du minéral primitif.

Cette action est particulièrement nette sur les minéraux à 10 Å car une telle action sur les minéraux à 7 Å conduit à des hydroxydes plus ou moins amorphes dont la déshydratation se fait à basse température. Nous avons cependant trouvé de l'hydrargillite cristallisée après altération de l'halloysite.

L'action sur les minéraux à 10 Å est très intéressante car elle donne, après élimination d'une couche tétraédrique, des minéraux à 7 Å.

C'est ainsi qu'en milieu alcalin, la pyrophyllite conduit à un minéral analogue à la kaolinite, le talc à l'antigorite, la lépidolite même, à un minéral inconnu naturellement, voisin d'une antigorite.

On peut penser qu'il y a destruction d'une couche tétraédrique et hydratation des oxygènes de la couche $\text{O}^4(\text{OH})^2$. Les zones de stabilité des minéraux résultant de l'altération chimique et physique sont formelles pour attribuer aux minéraux résultant le type à 7 Å. Mais l'altération se fait sans suite de continuité dans le cristal et ne donne pas naissance à des cristallites contenant plusieurs dizaines de feuillets à 7 Å parfaitement empilés. Il est donc normal que les rayons X soient alors impuissants à caractériser les minéraux nouveaux formés. Cependant les spectres du minéral primitif sont beaucoup moins nets et des zones d'ombre et de halos apparaissent autour de certaines raies (4,50 Å par exemple pour le talc). Ces zones d'ombre ont déjà été signalées sur les minéraux argileux et sont caractéristiques de perturbations profondes du réseau.

Ces altérations chimiques sont beaucoup plus rares que les altérations physiques. Leur étude, outre l'intérêt théo-

rique, car elles n'avaient pas encore été mises en évidence, peut apporter de nouveaux moyens d'appréciation à la géologie. Nous avons pu, en effet, vérifier sur des échantillons naturels toutes les phases possibles des altérations. L'étude systématique de certaines régions suivant l'esprit de ce travail permettrait de préciser certains points de géologie (infiltrations électrolytiques, gazeuses, etc.).

CONCLUSIONS CONCERNANT LA DILATATION

Les courbes de dilatation-retrait présentent comme les autres propriétés physiques quelques variantes d'un échantillon à l'autre. Mais, pour chaque minéral existe un type défini qui se conserve à faciès équivalent, car, les courbes de dilatation-retrait sont, ainsi qu'on pouvait le prévoir, fortement influencées par le faciès de l'échantillon.

On peut tirer des courbes dilatométriques des conclusions générales.

Le même faciès dans des minéraux différents conduit aux mêmes effets. Les températures auxquelles se produisent les anomalies caractéristiques sont liées entre elles par des relations analogues à celles reliant les zones de déshydratation.

Le faciès micacé entraîne, pour tous les minéraux, une augmentation brusque et importante de la dilatation précédant la déshydratation. L'intensité de cette dilatation brusque est plus importante mesurée perpendiculairement aux plans de clivage que parallèlement. Elle correspond à l'exfoliation des feuillets. Ce phénomène dépend de la compacité du minéral et peut, dans certains cas malgré un faciès micacé marqué, ne pas être visible (certains talcs par exemple).

Pour chaque minéral, les courbes dilatométriques des échantillons broyés sont toutes analogues et sont peu différentes pour tous les minéraux β du même type de feuillet.

L'influence des substitutions dans le réseau est d'ailleurs très peu marquée sur les courbes dilatométriques. L'allure générale des courbes est conservée.

C'est ainsi que les courbes de la kaolinite, de l'halloysite, des antigorites broyées, sont analogues. De même celles de la pyrophyllite α , de la plupart des talcs α , de la muscovite α , de la lépidolite α , de la phlogopite α , des clinochlores α et β , sont analogues et caractérisées par une faible dilatation régulière, suivie, au moment de la déshydratation d'une dilatation brusque, suivie d'un retrait aussi important.

La zone de décomposition de l'eau de constitution est passée avec dilatation suivie d'un retrait pour les minéraux cités plus haut. Elle donne lieu à un retrait pour la kaolinite, l'halloysite, l'antigorite. Pour la montmorillonite, la pyrophyllite β , la phlogopite β cette zone est passée sans anomalie notable.

Certains minéraux suivant leur faciès conduisent ou non à un retrait au passage de leur zone de décomposition comme, par exemple, la glauconie et la nontronite.

À basse température, le départ de l'eau d'humidité s'accompagne en général d'un retrait plus ou moins important suivant sa teneur. L'élimination de l'eau zéolitique, qui occupe une place définie entre les feuillets devrait être accompagnée d'un retrait. Ce cas est vérifié avec la montmorillonite, la nontronite, il le sera avec la saponite mais il ne l'est pas avec l'halloysite. Il faut voir là l'influence de la structure fibreuse de l'halloysite.

Ainsi les courbes de dilatation-retrait sont un nouvel élément d'appréciation des minéraux phylliteux. Elles sont importantes pour les applications techniques des minéraux argileux. De même elles permettent d'étendre nos connaissances et de comparer l'incidence d'un phénomène, la déshydratation par exemple sur les propriétés de différents minéraux de structures différentes, de structures analogues ou de structures semblables et de faciès différents, etc.

APPLICATIONS DES CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous avons appliqué les conclusions générales résultant de ce travail à l'étude de certains minéraux mal connus. Et tout d'abord les **argiles micacées des marnes** très importantes en pratique puisqu'elles sont la base de la plupart des ciments et des briques et tuiles. Nous y consacrerons un chapitre spécial.

Nous avons ensuite, par l'étude de minéraux rares, complété la classification des minéraux phylliteux. Ces recherches donneront lieu à une publication séparée étant donné leur intérêt tout de minéralogie théorique et de systématique. Signalons cependant parmi ceux-ci :

La manganophyllite : mica contenant des ions Mn^{++} (environ 1 sur 3) du type octaédrique $3 Mg^{++}$ se déshydratant en moyenne entre $1\ 075$, $1\ 090$ — $1\ 125$, $1\ 135^\circ$, moins stable que l'équivalent uniquement magnésien : la phlogopite car $Mg^{++} = 0,78 \text{ \AA}$ et $Mn^{++} = 0,91 \text{ \AA}$.

Un mica manganésifère de Mesvres (Saône-et-Loire).

Ce mica contient des ions Mn^{+++} . C'est la première fois que la présence d'ion Mn^{+++} est signalée dans une phyllite. De plus il présentait associé les deux types α et β comme certains micas retirés de kaolins impurs. Celui-ci provenait de sables donc d'un milieu d'altération.

Les pinites : sont des pseudomorphoses de cordiérite en

muscovite. Elles appartiennent au type β et montrent que la nature passe par le stade intermédiaire β dans le sens de la formation du minéral comme dans le sens de la destruction.

La margarite est un mica particulier contenant du calcium au lieu de potassium entre les feuillets. Il se déshydrate entre 785 , 860 — 975 , $1\ 020^\circ$.

La fuchsite est une muscovite partiellement substituée par du chrome (environ $1/10$ des ions Al^{+++}). La stabilité n'en est pas sensiblement affectée.

Le chrome-ocre était considéré comme un mélange.

Nous avons pu vérifier et démontrer que le chrome appartient au réseau. Le chrome-ocre constitue l'équivalent d'une pyrophyllite β partiellement substituée (Al^{+++} par Cr^{+++}). La zone de déshydratation est analogue (car type β) 470 , 520 — 660 , 680° .

La wolchonskoïte constitue l'équivalent chromifère de la montmorillonite. Sa stabilité est très inférieure à celle de la montmorillonite et voisine de celle de la nontronite car $Al^{+++} = 0,50 \text{ \AA}$ < $Cr^{+++} = 0,65 \text{ \AA}$ < $Fe^{+++} = 0,67 \text{ \AA}$, 350 , 390 — 535 , 580° .

La saponite est un minéral très intéressant. Nous avons démontré qu'il constituait l'équivalent magnésien de la montmorillonite bien qu'il soit admis actuellement que l'existence

d'un minéral exfolié type 3Mg^{++} soit impossible. De 14 Å d'épaisseur cette phyllite exfoliée a une stabilité très supé-

rieure à celle de la montmorillonite (symétrie valencienne plus parfaite) 810, 825 — 865, 880°.

LES ARGILES UTILISÉES EN CIMENTERIE

La silice et l'alumine contenues dans les ciments sont introduites presque exclusivement par l'argile contenue dans les pâtes (ciment Portland par exemple). Il était intéressant de reconnaître la nature minéralogique des minéraux argileux entrant dans les pâtes de cimenteries comme cela avait déjà été fait pour les pâtes céramiques.

Le ciment Portland artificiel est généralement préparé par cuisson de mélanges homogénéisés de calcaires et d'argiles ou de marnes et d'argiles. A la limite certains calcaires ou marnes, de compositions convenables, peuvent être cuits après homogénéisation (ciment artificiel), ou tels quels en roches (pierres à ciment naturel).

Nous étudierons séparément les argiles des marnes et les autres argiles communes servant de correction.

1° Les argiles des marnes.

La connaissance des minéraux argileux des marnes est aussi importante au point de vue théorique, qu'au point de vue pratique. En effet les idées les plus diverses sont professées à leur sujet.

Les minéraux argileux des marnes ont été reconnus par Vogt, chimiste en chef de la Manufacture de Sèvres qui les a rattachés à des débris de minéraux magnésiens (biotites, chlorites ou autres). D'autres auteurs les ont assimilés aux bravaisites, illites, etc. Il était nécessaire de définir exactement leur appartenance d'autant que nous avons démontré l'identité entre l'illite et la muscovite β .

Nous avons eu la chance de pouvoir travailler sur les échantillons, déjà étudiés par Vogt, qui provenaient de la région parisienne. Nous avons pu les comparer à de nombreux échantillons de marnes d'origines très diverses utilisées actuellement en cimenterie et qui nous avaient été aimablement confiés par M. Lafuma, directeur du Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques.

Du point de vue faciès on peut diviser les marnes en deux groupes : les marnes terreuses et les marnes compactes.

a) Les marnes terreuses. A ce groupe appartiennent :

— Les marnes de la région parisienne : jaunes, vertes, bleuâtres : Corneilles (n° 194 à 197); Romainville (n° 152); Fresnes (n° 153 et 154); le Thiolet (n° 155); Massy (n° 156).

— Les marnes fossilifères blanches, jaunâtres ou roses de Sète (n° 198 et 199).

— Les marnes sableuses jaunâtres à noirâtres de Fouque à Valdonne (n° 200); d'Écrouve à Pagny (n° 201); de Beffes (n° 202 à 204).

b) Les marnes compactes. Ces marnes se présentent en roches assez dures, le plus souvent grises ou noirâtres par suite de la présence de substances bitumineuses. Les pierres à ciments naturels appartiennent à ce groupe. On peut citer par exemple celles de : La Porte de France (n° 205); de Voreppe (n° 206); de Champagnole (n° 207).

Après élimination du calcaire par l'acide chlorhydrique dilué (10 %) et de la majeure partie du quartz par sédimentation, toutes les marnes laissent un résidu argileux très plastique. Les analyses des marnes brutes indiquent toujours une teneur en alcalis non négligeable. Les analyses des échantillons purifiés montrent l'analogie chimique de ces minéraux argileux avec les micas ainsi qu'on peut s'en rendre compte sur le tableau n° 20.

Les formules structurales sont intermédiaires entre celles des muscovites et celles des glauconies-céladonites. Leur couche octaédrique est du type 2Al^{+++} dans laquelle la substitution de Al^{+++} par Fe^{+++} est variable et inférieure à ce qu'elle est pour les glauconies.

La déshydratation thermique confirme ces résultats. Les quantités d'eau de constitution expulsées sont de l'ordre de 4 à 5 %. La zone de déshydratation est celle des muscovites β

TABEAU XX

COMPOSITION STRUCTURALE DES ARGILES DES MARNES

Échantillons	N°	Cations tétraédriques		Cations octaédriques						Cations de liaison		
		Si ⁺⁺⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Mn ⁺⁺⁺	Ti ⁺⁺⁺⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺
Muscovite β de Noron	89	3,37	0,63	1,85	0,07	—	—	—	0,04	0,36	0,31	0,05
— de Salernes	90	3,24	0,76	1,63	0,04	—	0,28	—	0,06	0,50	0,15	0,09
— de Salins C.VI	91	3,55	0,45	1,46	0,23	—	0,17	—	0,17	0,14	0,07	0,13
— de Beauregard C.II	92	3,50	0,50	1,85	0,06	—	0,09	—	—	0,15	0,20	0,06
Argiles des Marnes du Thiolet	155	3,33	0,67	1,59	0,37	—	0,09	—	0,04	0,08	0,04	0,13
— de Fresnes C.VI	153	3,37	0,56	1,26	0,42	—	0,49	—	0,06	0,23	0,25	—
— de Fresnes	154	3,31	0,69	1,11	0,42	—	0,47	0,06	0,07	0,45	0,18	—
— de Romainville C.II	152	3,18	0,82	0,99	0,51	—	0,53	—	0,07	0,41	0,08	0,28
Glauconie de Villers-sur-mer	110	3,80	0,20	0,48	1,02	0,10	0,36	—	—	0,62	—	0,06
— de Puget	112	3,84	0,16	0,40	1,05	0,28	0,29	—	—	0,67	—	—
— de Guise	111	3,68	0,32	0,40	1,14	0,11	0,37	—	—	0,65	—	0,06

TABLEAU XXI

DÉSHYDRATATION DES ARGILES DES MARNES

Échantillons	N°	Eau de basse température					Eau de constitution				
		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau % cuit
Romainville C.II.....	152	20	25	95	135	14,94	430	440	560	670	4,71
Fresnes C.VI.....	153	—	35	107	165	14,10	455	478	555	615	4,88
Fresnes.....	154	15	25	100	155	9,54	440	455	565	650	4,00
Thiolet C.V.....	155	35	60	105	170	16,34	320	445	540	660	5,73
Massy.....	156	35	50	100	150	11,64	395	448	565	635	5,70
Cormeilles D.A.....	194	70	90	165	205	11,62	450	480	610	740	4,65
Cormeilles D.B.....	195	50	60	135	170	9,10	430	460	560	700	4,54
Cormeilles D.C. (*).....	196	—	40	135	240	8,16	—	470	560	645	4,09
Cormeilles D.D. (*).....	197	—	50	150	310	10,40	—	460	575	665	3,69
Sète rose.....	198	—	35	110	155	7,31	380	420	560	775	3,53
Sète jaune.....	199	40	45	155	285	9,54	—	450	585	700	4,09
Valdonne-Fouque.....	200	30	60	165	290	17,64	290	375	555	665	4,90
Pagny-Écrouve.....	201	—	50	135	—	4,34	—	440	545	700	4,34
Beffes n° 1.....	202	—	45	115	220	7,16	420	460	535	615	4,69
Beffes n° 2.....	203	—	45	120	260	7,12	—	435	535	630	4,23
Beffes n° 3.....	204	—	50	130	245	9,79	—	425	520	585	6,76
La Porte de France (*).....	205	30	45	150	200	11,75	280	400	520	700	8,82
Voreppe-Isère.....	206	—	65	165	195	5,69	—	390	560	920	8,21
Champagnole (*).....	207	—	35	110	170	5,41	310	425	545	—	6,06
Nota. — (*) Départ d'eau due à la muscovite α	205						—	810	960	—	1,83
	207						—	740	910	—	1,73
	196						780	850	895	—	1,36
	197						780	845	910	—	1,38

et des glauconies. Nous avons déjà remarqué que tous les minéraux du type β de même organisation octaédrique présentaient la même zone de stabilité. La substitution n'agit de même pratiquement pas dans ce cas. Les autres propriétés physiques confirment ces résultats et l'appartenance de ces argiles au groupe des muscovites β .

L'analyse thermique est caractérisée par un crochet endothermique dû au départ de l'eau de constitution entre 450 et 680° présentant une amplitude maximum vers 600°. On note sur de nombreux échantillons une légère inflexion endothermique vers 880° caractérisant la présence d'une petite quantité de muscovite α que l'on ne décèle même pas à la déshydratation. On relève pour toutes les courbes un crochet variable à basse température entre 0-250° correspondant au départ de l'eau d'humidité. Ce crochet ne se dédouble pas comme celui des glauconies en grains et s'apparente plus à celui des muscovites β (fig. n° 44). Les courbes d'analyse thermique des échantillons argileux résultant des marnes massives sont très affectées par la présence des résidus bitumineux qu'il est très difficile d'éliminer. Les matières organiques brûlent et conduisent à une zone exothermique qui s'étale de 200 à 500° environ. La perte de poids de ces argiles est souvent supérieure à celle des autres échantillons par suite du départ des matières organiques avec l'eau. On relève les deux crochets endothermiques caractéristiques à basse température 0-200° et 450-680°. On relève même le petit crochet vers 880° (fig. n° 44).

L'analyse thermique confirme l'appartenance de ces argiles au groupe mica-muscovite- β -glauconie, et permettrait de déceler la présence de kaolinite qui pourrait s'y trouver (ce qui n'est pas le cas). Si cette analogie n'était pas encore évidente les courbes dilatométriques apporteraient de nouvelles confirmations.

Les courbes de dilatation-retrait de ces minéraux argileux sont caractérisées par un léger retrait à basse température suivi d'une dilatation faible et progressive. On enregistre une

stabilisation de la longueur de l'échantillon entre 600 et 850°. Au delà de 850° le retrait s'amorce et se poursuit rapidement.

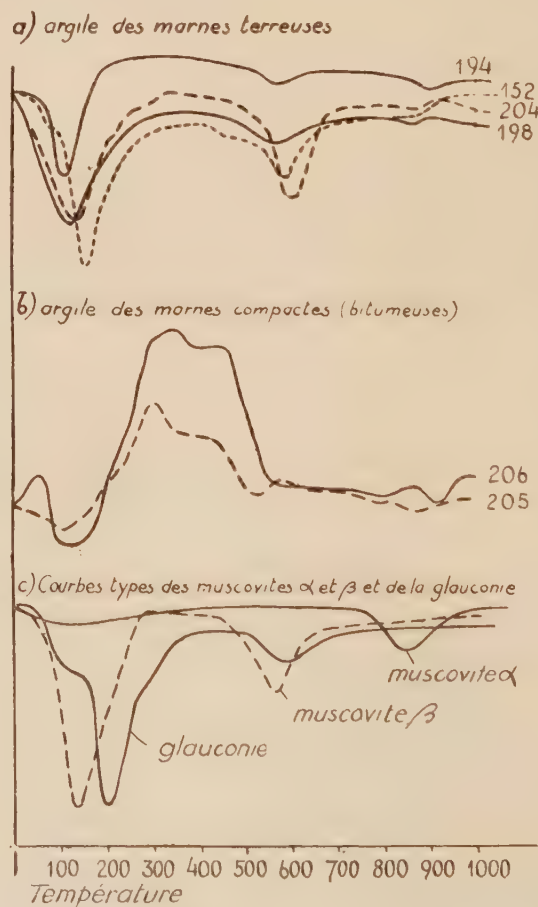


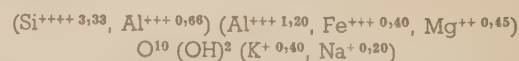
Fig. 44. — Analyse thermique des argiles des marnes.

L'allure des courbes est exactement intermédiaire et identique à celle des muscovites β -glaucônies (fig. n° 45).

Les rayons X permettent de comparer directement ces argiles aux muscovites β et aux glaucônies. Les clichés sont bons et présentent de nombreuses raies, comme ceux des muscovites β .

Ce minéral argileux, dont toutes les propriétés chimiques et physiques sont analogues et intermédiaires entre celles de la muscovite β et celles de la glaucônne, ne peut être rattaché à aucun des deux. Il se rapproche plus, par la dilatométrie et les rayons X, de la muscovite β dont il constituerait une

variété partiellement substituée. Son origine sédimentaire le rapproche par contre de la glaucônne. Il constitue donc une variété de transition assez bien définie du point de vue chimique. On peut remarquer que les compositions chimiques sont voisines et s'étalent de la composition de la muscovite à la composition moyenne suivante :



On pourrait lui donner un nom, le terme d'illite par exemple, mais on risque des confusions, ce terme ayant été jusqu'ici appliqué indistinctement à toute argile micacée. Or, ce fut un des points les plus intéressants de cette étude de montrer

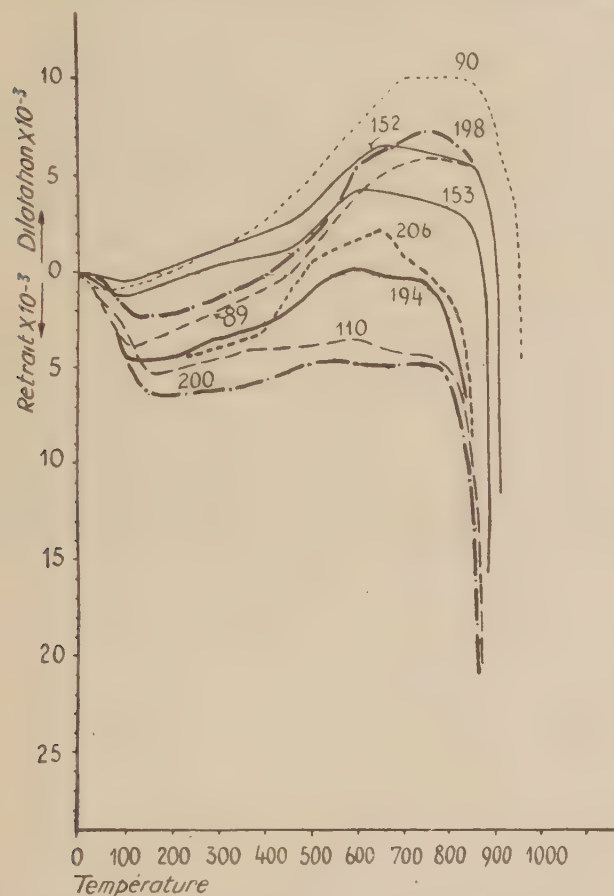


Fig. 45. — Dilatation-retrait des argiles des marnes.

Argile de la marne de Romainville C II :	n° 152.
Argile de la marne de Fresnes C VI :	n° 153.
Argile de la marne de Cormeilles D. A. :	n° 194.
Argile de la marne de Sète :	n° 198.
Argile de la marne de Valdonne :	n° 200.
Argile de la marne de Voreppe :	n° 206.
Muscovite β de Noron :	n° 89.
Muscovite β de Salernes :	n° 90.
Glaucônne de Villers-sur-Mer :	n° 110.

TABLEAU XXII

Muscovite β de Chanteloube n° 99		Argile de la Marne de Romainville n° 152		Glaucônne de Puget n° 112	
F flou	10,02 Å	P flou	10,05 Å	halo flou	10,2 Å
TF	4,48	F	4,52	apv	4,70
M	4,31	F	4,25	F	4,54
				P	4,33
M	4,11			P	4,29
F	3,905			P	4,125
F	3,73			P	4,055
F	3,48	P	3,50	flou	3,64
F	3,20	apv	3,20		
		apv	3,083	P	3,06
F	2,98	P	2,99	apv	2,94
M	2,84	apv	2,89	P	2,875
M	2,725				
TF	2,70	TF	2,60	P	2,67
TF	2,55	flou	2,56	halo	2,55
M	2,515	F	2,45	P	2,45
M	2,385	apv	2,377	P	2,375
F	2,25	P	2,28	P	2,27
P flou	2,20	P	2,235		
P flou	2,18				
P flou	2,145				
P flou	2,12	M flou	2,127		
apv	2,015			P	2,06
apv	1,97	apv	1,975		
apv	1,95	F	1,815		
apv	1,735	apv	1,723		
P	1,73	M flou	1,668		
M flou	1,64	apv	1,655		
P flou	1,60				
apv	1,56	F	1,54		
F flou	1,50	M flou	1,50		
flou	1,37	P	1,38		
	1,33	P	1,37		
M flou	1,295	apv	1,304		
flou	1,27	apv	1,26		
P flou	1,245				
TF	1,225	TF	1,228		

TABLEAU XXIII

DÉSHYDRATATION DES ARGILES DE CORRECTION

Échantillons	N ^o	Eau de basse température					Eaux de constitution				
		θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	Eau
Argile de Beaumont. Oise à 2 m .	25	35	135	200	14,64	375	440	535	610	9,45	
Argile de Gargenville	40	45	135	190	14,32	380	435	565	700	7,03	
Argile de Limay rouge.....	25	45	135	200	18,62	405	455	590	675	8,90	
Argile de Limay grise	20	45	125	265	15,19	375	430	550	600	4,90	

que les terminologies actuelles d'argiles micacées, illites, bravaisites, glimmeron, etc., servaient à désigner des minéraux différents. Nous leur avons substitué des dénominations précises rattachant les minéraux argileux à leur variété propre : muscovite β , tous les micas du type β , la glauconie, la céladonite et faute de mieux argile micacée des marnes ou mieux muscovite β partiellement substituée.

Nous penchons cependant malgré les différences d'origine à considérer les argiles micacées des marnes comme des muscovites β partiellement substituées $Al^{+++} \rightarrow Fe^{+++}$.

2° Autres argiles utilisées en cimenterie.

Outre les marnes, les cimenteries utilisent des argiles communes pour corriger la composition des marnes naturelles ou pour obtenir directement par broyage avec du calcaire la pâte de composition désirée. Ces argiles sont des argiles communes impures analogues à celles utilisées pour faire des briques. Elles contiennent, outre la portion argileuse, du quartz sous forme de sables, de la craie, des hydroxydes de fer qui la colorent, des hydrates divers (aluminium par exemple), des matières organiques (humus, radicules, etc.) et souvent du gypse en petits cristaux parfaitement développés comme par exemple dans l'argile de Beaumont (Oise).

La matière argileuse est composée essentiellement de kaolinite et de muscovite β .

La déshydratation se fait en une seule fois, en moyenne entre 450 et 550°. La quantité d'eau de constitution expulsée est très inférieure à celle de la kaolinite ce qui laisse présumer la présence de muscovite β (le quartz étant éliminé).

La muscovite β est caractérisée à l'analyse chimique. On

note la présence de quantités non négligeables en alcalis et même en magnésie.

L'analyse thermique confirme par un petit crochet exothermique vers 980° la présence de kaolinite. Ces argiles sont donc des roches composées d'un mélange qui, si l'on considère les résultats de la déshydratation et ceux de l'analyse chimique, pour les argiles de Limay rouge, de Gargenville et de Beaumont est voisin de :

Kaolinite	30 à 40 %;
Muscovite β	70 à 60 %.

L'argile de Limay grise est encore plus proche d'une muscovite β pure.

Les courbes de dilatation-retrait sont particulièrement intéressantes. Après un retrait à basse température correspondant à l'élimination de l'eau d'humidité et des hydroxydes commence la dilatation caractéristique de la muscovite β . Celle-ci est arrêtée vers 500-550° où le retrait caractéristique de la kaolinite l'emporte jusque vers 650°. Le retrait dû au frittage se manifeste ensuite dès 750° et se poursuit au delà. La présence de kaolinite abaisse le début de ce retrait important.

Nous avons considéré que le minéral associé à la muscovite β était la kaolinite. Mais il est probable que tout ou partie de la kaolinite est remplacé par de l'hallowite. En effet les teneurs en eau éliminée à basse température sont très élevées. Mais ce critère est insuffisant d'autant que nous avons noté la présence d'hydroxydes divers. Les autres propriétés physiques et chimiques de l'hallowite étant analogues à celles de la kaolinite la distinction est très difficile surtout dans un mélange. Nous avons donc dans le doute rapporté toute cette portion argileuse à la kaolinite.

CONCLUSIONS D'ENSEMBLE

ET CLASSIFICATION

L'étude systématique des propriétés physiques accompagnant la déshydratation des minéraux phylliteux nous a amené à formuler plusieurs conclusions importantes pour la connaissance de ces minéraux.

1° La zone de température dans laquelle s'effectue le départ de l'eau de constitution permet de comparer les stabilités relatives des structures de ces minéraux.

La stabilité dépend :

a) De la symétrie propre du réseau. Plus le réseau est symétrique, puis il est stable. Les minéraux à 10 Å sont plus stables que les minéraux à 7 Å.

b) De la symétrie des liens valenciels dans la couche octaédrique. Le type le plus symétrique : 3 Mg^{++} est plus stable que le type 2 Al^{+++} .

c) De la grosseur des cations dans cette couche octaédrique. Dans chaque type de symétrie octaédrique, l'augmentation de la grosseur des ions diminue la stabilité.

2° L'examen des possibilités d'altération des minéraux phylliteux nous a permis de montrer que pour tous ces minéraux considérés chacun comme unique, on devait distinguer deux et même parfois trois variétés distinctes. Ces variétés de composition chimique et de diagramme X analogues possèdent des propriétés physiques différentes et bien définies (zone de dilatation, courbe de dilatation-retrait, d'analyse thermique, etc.).

Ces considérations sont très importantes car elles nous ont permis de montrer :

a) Que certains minéraux considérés comme différents appartenaient à la même espèce (muscovite et argile micacée par exemple).

b) L'existence pour un même minéral de plusieurs variétés présentant des propriétés physiques différentes (cas des clinoclors α , β , γ qui n'avait pas pu être interprété).

c) La possibilité de passage d'une variété d'un minéral à un autre par simple action mécanique.

Nous avons démontré par l'existence d'échantillons naturels,

l'intérêt de l'étude des variétés obtenues au laboratoire (minéraux type β en général).

d) L'existence de transformation d'un minéral phylliteux en un autre, ce qui est important pour les questions de genèse en géologie. Certaines de ces transformations ne sont connues que par nos expériences, d'autres ont été confirmées par des échantillons naturels que nous avons trouvés (cas des talcs par exemple).

Nous espérons que ces résultats vont contribuer à l'avancement de nos connaissances sur les minéraux phylliteux et tout particulièrement sur les variétés argileuses.

Il reste encore de nombreux essais à faire dans cette voie. Nous nous proposons d'ailleurs de poursuivre ce travail, mais nous pensons que d'ores et déjà l'étude des minéraux phylliteux s'en trouvera modifiée car il permet de l'envisager sous un jour nouveau. C'est ainsi que la classification qui s'établissait, schématiquement en fonction des structures, sous la forme :

1° Minéraux à feuillet de	7 Å d'épaisseur;
2° — — —	10 Å —
3° — — —	14 Å —

doit être complétée. La classification doit tenir compte des variétés que nous avons mises en évidence pour chaque espèce. La classification s'enrichit ainsi de plusieurs minéraux insoupçonnés : pyrophyllite β au chrome, talc à feuillet ouvert, nontronite au chrome, micas contenant Mn^{+++} , etc.

Ces résultats permettent d'établir une classification plus complète tenant compte du type de feuillet, de la symétrie octaédrique, des cations octaédriques présents et de la variété physique.

Une telle classification laisse de nombreuses cases vides que l'on peut espérer remplir. Il existe encore de nombreuses variétés rares mal connues. Leur étude serait du plus haut intérêt théorique car le tableau de classification permet de leur assigner une structure, une zone de déshydratation, une courbe de dilatation-retrait, etc.

La difficulté de rencontrer ces échantillons reste le principal obstacle. Nous y avons comblé quelques lacunes, les autres dépendent de l'échantillonnage.

Voici le tableau de classification auquel aboutit cette étude.

Minéraux phylliteux type	Type octaédrique 3 Mg ⁺⁺		Type octaédrique 2 Al ⁺⁺⁺	
	α	β	α	β
7 Å	Antigorite (ex. β) 590, 665 — 750, 800	Antigorite (ex. α) 490, 585 — 680, 720	Kaolinite 430, 490 — 570, 730 Halloysite 390, 475 — 560, 700	
10 Å	Talc α 900, 925 — 1 010, 1 030	Talc β 830, 870 — 950, 970 Talc γ 790, 800 — 900, 930 Saponite 810, 825 — 865, 880	Pyrophyllite α 640, 690 — 780, 850 Pyrophyllite β 450, 500 — 630, 700 Chromocre 470, 520 — 660, 680 Montmorillonite 570, 630 — 700, 710 Nontronite 370, 390 — 500, 595 Wolchonskoïte 350, 390 — 535, 580	
10 Å (mica)	Phlogopite Mg α 1 120, 1 140 — 1 210, 1 230 Phlogopite ferreuse α 1 120, 1 140 — 1 230, 1 255 Manganophyllite α 1 075, 1 090 — 1 125, 1 135 Biotite α 1 010, 1 085 — 1 140, 1 150 Lépidolite α 750, 840 — 930, 1 030	Phlogopite Mg β 850, 885 — 1 100, 1 125 Lépidolite β 705, 770 — 920, 940	Muscovite α 765, 785 — 905, 940 Mica de Mesvres α 545, 565 — 770, 840 Margarite α 785, 860 — 975, 1 020 Muscovite β 415, 450 — 550, 600 Argile des Marnes 430, 450 — 560, 650 Glauconie 410, 440 — 560, 620 Mica de Mesvres β 380, 440 — 550, 600	
14 Å	Clinochlore α 650, 820 — 900, 920 Clinochlore β { 595, 665 — 770, 790 790, 805 — 855, 890	Clinochlore γ { 525, 550 — 600, 650 770, 800 — 830, 850		

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Origine de la charge des micelles argileuses.

Vu et approuvé :

Paris, le 30 avril 1950.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

A. CHATELET.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

JEAN SARRAILH.

13.071

ARRAULT et C^{ie}, MAITRES IMPRIMEURS, TOURS (I.-et-L.)

Dépôt légal : 4^e trimestre 1951
